This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

CABOT SCIENCE LIBRARY
HS 1FIV 0

Digitized by Google

7.5

HARVARD UNIVERSITY

GEOLOGICAL SCIENCES
LIBRARY

January 25, 1904

Transferred to
CABOT SCIENCE LIBRARY
June 2005

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

DOCIMASIE

TRAITÉ

D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

QUATRIÈME PARTIE

MÉTAUX PROPREMENT DITS

(SUITE).

Digitized by Google

PARIS. — TYPOGRAPHIE HENNUYER ET FILS, RUE DU BOULEVARD, 7.

Digitized by Google

DOCIMASIE

TRAITÉ
D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

A L'USAGE

DES INGÉNIEURS DES MINES

ET

DES DIRECTEURS DE MINES ET D'USINES

PAR M. L.-E. RIVOT

Ingénieur en chef des mines, professeur de docimasie à l'École des mines.

TOME QUATRIÈME

MÉTAUX PROPREMENT DITS

(SUITE)

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR,

SUCCESSEUR DE VICTOR DALMONT

Précédemment Carilian-Goury et Ve Dalmont,

LIBRAIRE DES CORPS IMPÉRIAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES,

Quai des Augustins, 49.

1866

Tous droits réservés.

Digitized by Google

QD
151
.R59
Vol. 4

GE[illegible]ES

NOV 1[illegible] [illegible]

HARV[illegible]Y

Digitized by Google

DOCIMASIE

TRAITÉ

D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

QUATRIÈME PARTIE

MÉTAUX PROPREMENT DITS.

SUITE.

Digitized by Google

Digitized by Google

QUATRIÈME PARTIE.

MÉTAUX PROPREMENT DITS.

CHAPITRE XIII.

CUIVRE. $Cu = 395,600$.

Le cuivre métallique est appliqué à de nombreux usages dans l'industrie; il est préparé en masses considérables dans presque tous les pays. Le cuivre livré au commerce est rarement très-pur; son degré de pureté et sa valeur commerciale dépendent de bien des conditions, parmi lesquelles il faut porter en première ligne la nature des minerais et les soins apportés à sa fabrication.

Le cuivre parfaitement pur, par exemple le cuivre natif du *lac Supérieur* (Etats-Unis d'Amérique), est d'un beau rouge à la coupure fraîche; il a un éclat très-beau, mais il se ternit rapidement au contact de l'air.

Lorsqu'on divise le cuivre par arrachement, il présente à la cassure une couleur d'un rose légèrement jaunâtre; il n'a qu'un faible éclat métallique; la texture est grenue ou légèrement fibreuse suivant le sens de l'effort exercé pour casser le métal. Sa densité varie de 8,788 à 8,960. Le premier de ces deux nombres représente la densité du métal tel qu'il se trouve dans le sein de la terre; le second s'applique au cuivre étiré en fils très-fins.

Le cuivre pur, fondu et coulé dans des lingotières avec les précautions convenables, présente à la surface une couleur uniforme, d'un rouge un peu violacé; elle provient de l'oxydation partielle du métal au contact de l'air, qui produit une croûte extrêmement mince d'oxydule.

Lorsque le cuivre est fondu dans un creuset et refroidi ensuite avec lenteur sous une couche de scorie qui le préserve de l'action de l'air et qui en même temps ne puisse exercer sur le métal aucune action chimique, le culot métallique présente une belle couleur rouge et un éclat très-brillant à la surface; dans l'intérieur, le métal a la texture cristalline très-prononcée : on

Digitized by Google

peut même obtenir des cristaux très-nets, dont la forme primitive paraît être le rhomboèdre. On peut aussi obtenir par voie humide le cuivre en cristaux ; ils ont alors la forme cubique.

Le cuivre qui est extrait des minerais oxydés ou sulfurés est rarement d'une pureté parfaite : il contient presque toujours des traces, souvent même des quantités appréciables de fer, de nickel, de plomb, d'étain, d'antimoine, d'arsenic, de soufre.

Lorsque les minerais sont très-purs, on peut arriver, par un traitement métallurgique convenable, à du cuivre qui renferme seulement des traces des différents corps que nous venons de citer ; mais les lingots contiennent fréquemment de l'oxygène ou du carbone. Les divers corps étrangers que renferme le cuivre exercent une influence variable, mais généralement assez grande, sur les propriétés utiles du métal : cette influence dépend principalement de la nature et de la proportion des corps étrangers et de la régularité avec laquelle les composés qu'ils forment avec le cuivre sont disséminés dans la masse métallique. La présence des corps étrangers, lorsqu'ils sont en proportion un peu notable, se reconnaît souvent avec facilité à la couleur des lingots à la surface, ou bien à la couleur et à la texture que le cuivre présente à la cassure.

Le cuivre pur ne décompose l'eau à aucune température ; il n'est pas sensiblement attaqué par les acides non oxydants lorsqu'ils sont étendus. Il décompose l'acide sulfurique concentré, mais seulement à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide chlorhydrique concentré, agissant sur le cuivre très-divisé à une température voisine de 100 degrés, dissout une quantité appréciable de cuivre.

Le métal est attaqué très-rapidement par l'acide azotique et par l'eau régale.

L'ammoniaque, les dissolutions alcalines, les dissolutions des carbonates alcalins, les liqueurs contenant des chlorures alcalins, les huiles, les acides organiques, etc., sont à peu près sans action sur le cuivre lorsqu'on les fait agir à l'abri de l'air : au contraire, au contact de l'air, ils déterminent assez rapidement l'oxydation du métal.

Le cuivre agit lentement ou rapidement, par voie sèche ou par voie humide, sur un certain nombre de dissolutions et de composés métalliques. Ainsi, par voie humide, il ramène à l'état de

Digitized by Google

protoxyde le peroxyde de fer contenu dans les liqueurs sulfuriques ou chlorhydriques; il précipite complétement et rapidement le mercure, l'argent, etc. Par voie sèche, il agit avec assez de rapidité sur le peroxyde de fer des silicates, il décompose facilement le peroxyde de manganèse, la litharge, le sulfate de plomb.

Le cuivre forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons : les deux plus importantes, et d'ailleurs les seules qui se présentent dans le traitement métallurgique et dans les opérations analytiques, sont l'oxydule et l'oxyde de cuivre. L'oxydule se produit lorsqu'on maintient le cuivre en fusion au contact de l'air : l'oxydation a lieu seulement à la surface; mais l'oxydule se dissout dans le métal en fusion, sans lui enlever notablement de sa fluidité, en sorte que l'oxydation peut se continuer jusqu'à ce que la totalité du cuivre soit transformée en oxydule. Si on chauffe plus longtemps au contact de l'air, il se produit de l'oxyde de cuivre. On arrive très-difficilement à faire passer tout le métal à l'état d'oxyde. **Oxydes.**

Le cuivre a beaucoup d'affinité pour le soufre, et forme avec lui deux composés : leurs compositions sont représentées par les formules Cu^2S, CuS. Tous les deux peuvent être obtenus par voie humide; mais le premier est seul stable au rouge sombre ou à des températures plus élevées : c'est le seul qui existe dans les produits divers, qu'on obtient dans le traitement métallurgique des minerais de cuivre. **Sulfures.**

Sulfure de cuivre. CuS. — Ce sulfure est produit, dans les opérations analytiques, dans deux conditions différentes : 1° lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une liqueur acide contenant l'oxyde de cuivre; 2° quand on traite par le sulfhydrate d'ammoniaque une dissolution neutre ou ammoniacale renfermant le même oxyde. La composition du sulfure et ses propriétés chimiques sont les mêmes dans tous les cas ; il nous paraît cependant utile de présenter quelques observations sur les deux modes de précipitation du cuivre.

Lorsqu'on fait arriver un courant un peu rapide d'hydrogène sulfuré dans une liqueur chlorhydrique, il se produit immédiatement un précipité volumineux, assez léger, de sulfure de cuivre. La couleur du précipité est un peu variable avec la quantité de cuivre que renferme la liqueur acide ; il est d'un brun clair lorsque la liqueur renferme peu de cuivre, et d'un brun assez foncé,

Digitized by Google

presque noir, lorsque la quantité de cuivre est un peu forte. La précipitation du métal à l'état de sulfure est complète après quelques heures d'action de l'hydrogène sulfuré, pourvu que le réactif soit employé en grand excès.

On peut arriver assez facilement à précipiter la totalité du cuivre, alors même que la liqueur est très-fortement acide, par exemple lorsqu'elle contient parties égales d'eau et d'acide concentré. Le précipité se rassemble assez lentement au fond de la fiole : on doit toujours le laver par décantations avant de le faire passer sur un filtre, car il s'altère avec rapidité quand il est exposé au contact de l'air avant d'avoir été privé, par des lavages prolongés, de l'acide chlorhydrique libre dont il est imprégné.

Lorsqu'on est obligé d'éviter ces lavages par décantation, et de faire passer immédiatement le sulfure sur un filtre, il est indispensable d'employer pour le lavage du filtre de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Le sulfure, quand il a été bien lavé, est tout à fait inaltérable à l'air à la température ordinaire : on peut même le sécher à 100 degrés sans qu'il y ait oxydation du cuivre.

Lorsqu'on fait arriver l'hydrogène sulfuré dans une liqueur azotique ou régale, très-étendue, contenant assez peu d'acide azotique libre pour que cet acide n'agisse pas sur l'hydrogène sulfuré, on peut encore obtenir la précipitation totale du cuivre ; mais il est indispensable d'employer un très-grand excès de réactif, et de laver à plusieurs reprises le sulfure par décantation, en se servant d'une dissolution d'hydrogène sulfuré : il est même nécessaire d'achever le lavage du sulfure sur le filtre avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de cuivre est attaqué très-rapidement, même à froid, par l'acide azotique extrêmement faible ; on ne peut empêcher cette action de l'acide azotique qu'en maintenant le sulfure constamment imprégné d'un grand excès d'hydrogène sulfuré, jusqu'au moment où les lavages ont enlevé au précipité les dernières traces d'acide azotique. Le sulfure de cuivre ainsi obtenu est toujours mélangé d'un peu de soufre libre.

Lorsque la liqueur proposée renferme une proportion un peu forte d'acide azotique libre, il est à peu près impossible d'arriver à la précipitation complète du cuivre par l'hydrogène sulfuré. Le gaz est décomposé par l'acide, il se forme un dépôt de soufre considérable, et le sulfure de cuivre ne commence à

Digitized by Google

se produire facilement que lorsque la majeure partie de l'acide azotique a disparu par suite de l'action exercée sur l'hydrogène sulfuré. Il est d'ailleurs impossible d'utiliser le précipité en raison de l'énorme quantité de soufre qui accompagne le sulfure.

Les observations que nous venons de présenter font comprendre combien il est important d'opérer la précipitation du cuivre par l'hydrogène sulfuré dans des liqueurs qui ne contiennent que de l'acide chlorhydrique, ou, au moins, dans des dissolutions qui ne renferment que très-peu d'acide azotique.

Le sulfhydrate, versé dans une dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre, produit immédiatement un précipité assez volumineux, dont la couleur varie du brun clair au brun foncé, suivant la quantité de cuivre que contient la dissolution. Le précipité se rassemble assez rapidement; la liqueur, colorée en jaune par le sulfhydrate, devient en quelques heures assez claire pour qu'on puisse la décanter. Le précipité doit être lavé plusieurs fois par décantation, et, pour ces lavages, il convient d'employer de l'eau légèrement chargée de sulfhydrate. On ne doit recevoir le sulfure sur un filtre qu'après lui avoir enlevé, par les lavages par décantation, la totalité de l'ammoniaque libre dont il est imprégné au moment de sa formation.

Le sulfure imprégné d'ammoniaque libre, exposé au contact de l'air, s'altère avec rapidité, tandis que le sulfure qui a été lavé par décantations, peut être lavé sur le filtre avec de l'eau bouillante, et séché ensuite à 100 degrés sans qu'il y ait oxydation du métal.

On emploie très-fréquemment le sulfhydrate d'ammoniaque pour séparer le cuivre de l'arsenic, de l'antimoine, du sélénium, du tellure, en général de tous les corps qui sous l'influence du sulfhydrate en excès passent à l'état de sulfures acides solubles. Les séparations présentent quelquefois des difficultés : quelques-uns des sulfures acides ont pour le sulfure de cuivre une affinité très-grande, telle, que le sulfhydrate, employé même en très-grand excès, n'enlève pas au sulfure de cuivre la totalité des sulfures acides.

Avec l'étain on se trouve en présence d'une autre difficulté : le sulfure d'étain, dissous par le sulfhydrate, donne à ce réactif la propriété de dissoudre une proportion relativement très-grande de sulfure de cuivre ; la liqueur acquiert alors une colora-

Digitized by Google

tion brune analogue à celle que prend le sulfhydrate en dissolvant du sulfure de nickel. La petite quantité d'étain que contient l'eau qui a été distillée dans un alambic étamé suffit pour rendre le sulfure de cuivre très-sensiblement soluble dans le sulfhydrate. Dans les analyses des matières cuivreuses, il faudrait toujours employer de l'eau distillée dans des vases de verre, du moins lorsque le sulfhydrate doit être employé pour la précipitation du cuivre.

Le sulfure de cuivre, obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une liqueur acide ou par celle du sulfhydrate sur une dissolution ammoniacale, devient presque noir par dessiccation à 100 degrés. Lorsqu'on le chauffe dans un creuset de porcelaine, à l'abri du contact de l'air, il perd la moitié du soufre qu'il contient; il se transforme complétement, un peu au-dessus du rouge sombre, en protosulfure Cu^2S : cette décomposition partielle du sulfure CuS est fréquemment utilisée dans les analyses.

Protosulfure de cuivre. Cu^2S. — Le protosulfure obtenu par la calcination au rouge sombre du sulfure CuS, se présente ordinairement en petits grains assez brillants, d'un gris d'acier : examinés au microscope, les grains offrent des facettes très-nettes et douées d'un vif éclat. Lorsque, pendant la calcination du sulfure, on a chauffé jusqu'au rouge vif, on obtient le protosulfure fondu : la masse présente alors une texture cristalline; la surface est noire et un peu brillante. Le protosulfure n'est pas volatil; il n'est pas décomposé par la chaleur, au moins au degré qu'il n'est pas permis de dépasser quand on se sert d'un creuset de porcelaine.

Le protosulfure n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, même à la température de l'ébullition, pourvu qu'on parvienne à éviter le contact de l'air. L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent, au contraire, très-rapidement; le cuivre est dissous en totalité : une portion du soufre est séparée à l'état libre, toutes les fois qu'on fait agir les acides étendus. On parvient à faire passer tout le soufre à l'état d'acide sulfurique en traitant le protosulfure porphyrisé par l'eau régale bouillante.

Le protosulfure se dissout aisément dans le cuivre métallique en fusion : lorsque le métal est exposé au contact de l'air, il se forme de l'oxydule, qui se dissout également; au bout d'un certain temps, quand la proportion de l'oxydule est devenue un peu

Digitized by Google

forte, il y a réaction entre les deux composés du cuivre et formation d'acide sulfureux, qui se dégage en produisant un bouillonnement assez vif. Cette réaction est très-nette ; elle est utilisée dans un grand nombre d'usines pour l'affinage du cuivre noir.

Le protosulfure et le sulfate de cuivre se décomposent mutuellement à une température élevée : lorsque les deux composés sont en proportions convenables, tout le soufre est expulsé à l'état d'acide sulfureux ; on obtient la totalité du cuivre à l'état métallique.

Le protosulfure de cuivre se combine facilement, par voie sèche, avec les sulfures alcalins et avec la plupart des sulfures métalliques : les composés sont généralement très-fusibles.

Lorsqu'on traite par l'eau les combinaisons du sulfure de cuivre avec les sulfures alcalins, ces derniers se dissolvent seuls ; le sulfure de cuivre reste assez nettement insoluble.

Le cuivre a une grande affinité pour le chlore ; il forme avec lui deux composés, qui sont représentés par les formules Cu^2Cl, $CuCl$: on connaît, en outre, plusieurs combinaisons diversement colorées, qui sont désignées sous le nom *d'oxychlorures*, et qui devraient probablement être considérées comme des sels basiques contenant de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de cuivre. Chlorures.

Chlorure. $CuCl$. — Le chlorure ne s'obtient que par voie humide ; il est déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution dans l'eau est d'un beau bleu lorsqu'elle est étendue, et d'un vert bleuâtre quand elle est concentrée : elle est d'un vert-émeraude lorsqu'elle renferme de l'acide chlorhydrique en excès. Par évaporation lente la dissolution du chlorure donne des cristaux assez nets ; mais lorsqu'on pousse un peu rapidement l'évaporation, à une température voisine de 100 degrés, il y a décomposition partielle du chlorure. Le résidu, chauffé à l'abri de l'air un peu au-dessus de 200 degrés, éprouve une nouvelle décomposition : la matière ainsi calcinée très-modérément contient principalement du protochlorure. Lorsqu'on opère la calcination dans un courant de vapeur d'eau, le résidu ne renferme que de l'oxyde de cuivre.

Il y a toujours entraînement partiel du chlorure de cuivre dans l'évaporation d'une dissolution chlorhydrique un peu acide : la perte est cependant bien moins forte que celle qui a lieu pour le chlorure de fer dans les mêmes conditions, c'est-à-dire dans l'é-

Digitized by Google

vaporation d'une dissolution chlorhydrique : la perte est à peu près négligeable lorsque l'évaporation est conduite avec lenteur.

Protochlorure. Cu^2Cl. — Ce composé peut être obtenu par voie sèche et par voie humide. Quand il a été préparé par voie sèche, par exemple par l'action du chlore sec sur le cuivre métallique chauffé au rouge, il est d'un blanc un peu jaunâtre, et un peu translucide : il a l'éclat cireux. Il est fusible au rouge sombre ; il se volatilise partiellement à une température plus élevée. Sa volatilité est bien moindre que celle des chlorures de fer ; cependant le chlorure de cuivre est entraîné en proportion très-notable lorsqu'on le chauffe, même au-dessous du rouge sombre, dans un courant gazeux. Ainsi, par exemple, lorsqu'on attaque par le chlore sec des minéraux complexes, tels que les *cuivres gris,* en chauffant à 200 ou 250 degrés au plus, une proportion très-appréciable de chlorure de cuivre est entraînée par le chlore et par les chlorures volatils.

Le protochlorure de cuivre est presque nettement insoluble dans l'eau ; il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique étendu ; il est plus soluble dans cet acide à la température de l'ébullition qu'à la température ordinaire ; une dissolution un peu concentrée, préparée à 100 degrés, se trouble par addition d'eau froide, et laisse déposer du protochlorure sous forme d'une poudre blanche. La même dissolution, traitée par l'eau bouillante, laisse déposer la majeure partie du cuivre à l'état d'oxychlorure, d'un rouge orangé ; ce précipité devient lentement blanc par le refroidissement de la liqueur.

La dissolution chlorhydrique de protochlorure de cuivre est très-avide d'oxygène, elle attire assez rapidement l'oxygène de l'air ; elle agit comme réductif énergique sur un grand nombre de dissolutions métalliques, notamment sur le perchlorure de fer, sur le bichlorure de mercure, sur le chlorure d'or. Dans ces réactions, le cuivre passe à l'état de chlorure $CuCl$.

Le protochlorure de cuivre se dissout rapidement dans l'acide azotique et dans l'eau régale ; la liqueur acide contient la totalité du cuivre au maximum d'oxydation ou de chloruration lorsqu'on la fait chauffer pendant quelques heures à 100 degrés.

Le protochlorure est soluble dans l'ammoniaque ; la dissolution est incolore : elle prend très-promptement une belle couleur bleue au contact de l'air ; la liqueur bleue contient le cuivre à l'état de

Digitized by Google

chlorure ou d'oxyde ; elle devient incolore après quelques heures lorsqu'on la met en contact avec du cuivre métallique dans un flacon bien bouché.

Oxychlorures. — Les oxychlorures se produisent dans des conditions très-diverses ; dans tous, l'acide chlorhydrique est en proportion insuffisante pour former avec l'oxyde de cuivre le chlorhydrate $CuOHCl$. La couleur de ces composés est très-variable avec les proportions de l'acide et de l'oxyde : on a préparé des composés bruns, verts, blancs. Ils sont insolubles dans l'eau ; ils se dissolvent avec facilité dans les acides et dans l'ammoniaque.

Le cuivre forme avec le brome deux composés, dont la composition et les propriétés présentent la plus grande analogie avec celles des chlorures. Le protobromure est fusible, volatil à une température élevée, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique faible, soluble au contraire dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'ammoniaque. Le bromure est soluble dans l'eau, mais facilement décomposable par la chaleur. **Bromures.**

On ne connaît encore qu'un seul iodure de cuivre : sa composition est représentée par la formule Cu^2Io. Il est blanc, fusible à une température élevée, et peu volatil. Il est à peu près nettement insoluble dans l'eau, mais il se dissout en proportion appréciable dans plusieurs dissolutions salines. L'acide chlorhydrique étendu et l'ammoniaque le dissolvent avec facilité : l'acide chlorhydrique concentré, l'acide azotique, l'eau régale, le décomposent avec assez de facilité. Le peroxyde de manganèse et, en général, tous les réactifs oxydants de la voie sèche séparent l'iode du cuivre à une température plus ou moins élevée. **Iodure.**

On peut obtenir par divers procédés plusieurs composés définis du cuivre et du phosphore ; mais ces phosphures ne se rencontrent jamais dans les opérations analytiques ni dans le traitement métallurgique des minerais. On a obtenu, pour ainsi dire exceptionnellement, dans quelques usines, du cuivre rouge contenant une proportion appréciable de phosphore, par le traitement des minerais qui renferment du phosphate de cuivre. **Cuivre et phosphore.**

Les cuivres phosphoreux sont très-durs et très-cassants ; il suffit d'une très-petite quantité de phosphore pour enlever au cuivre sa ductilité et sa malléabilité.

On a préparé un seul composé défini du cuivre et de l'arsenic ; il répond à la formule Cu^4AS : il est indécomposable par la chaleur, **Cuivre et arsenic.**

Digitized by Google

fusible au rouge ; il se prend par refroidissement en une masse à texture cristalline, d'un gris clair. Cet arséniure a l'éclat métallique très-vif ; il est attaqué très-difficilement par les acides non oxydants, et sous leur action il ne se dégage qu'une proportion extrêmement faible d'hydrogène arsénié. L'acide azotique et l'eau régale le dissolvent avec facilité.

L'arséniure défini se fond en toute proportion avec le cuivre métallique. Le cuivre qui contient de l'arsenic est plus blanc que le cuivre pur, il a généralement une texture cristalline et fibreuse ; il est dur et cassant ; une très-petite quantité d'arsenic enlève au cuivre une grande partie de ses propriétés utiles.

Cependant, la diminution de la ductilité et de la malléabilité ne dépend pas seulement de la proportion de l'arsenic, mais bien encore de la régularité avec laquelle l'arséniure de cuivre est réparti dans la masse métallique. Ainsi, par exemple, lorsqu'on cherche à laminer du cuivre qui provient du traitement de minerais renfermant de l'arsenic, on parvient à obtenir des feuilles très-peu épaisses, alors même que le métal contient plus de 2 pour 100 d'arsenic, toutes les fois que dans la coulée en lingots du cuivre raffiné on prend les précautions nécessaires pour que la masse métallique soit homogène. Il est, au contraire, presque impossible de laminer le cuivre qui renferme seulement quelques millièmes d'arsenic, lorsque, d'après le mode de coulée, l'arséniure de cuivre est irrégulièrement disséminé dans le métal.

On ne peut pas reconnaître d'une manière certaine la composition de l'arséniure, ou des arséniures de cuivre, qui se produisent dans le traitement des minerais arsenicaux ; on peut seulement affirmer, d'après les modifications variables que la présence de l'arsenic apporte aux propriétés utiles du cuivre, que les deux corps ne se combinent pas en toute proportion. Le cuivre arsenical contient bien certainement des arséniures définis, disséminés avec plus ou moins de régularité dans le métal.

Cuivre et carbone. On n'a pas encore obtenu de carbure de cuivre de composition définie. Le cuivre et le carbone se combinent avec une grande facilité ; le fait est démontré par les réactions observées dans les usines vers la fin de l'affinage. Les composés qui se forment au contact du charbon avec le cuivre en fusion, se dissolvent dans le métal, comme le sulfure, l'oxydule, l'arséniure, etc.

Le cuivre qui contient du carbone est peu ductile et peu mal-

Digitized by Google

lérable. On peut mettre en évidence la présence du carbone dans le cuivre par une action chimique très-simple : en traitant le métal par l'acide azotique très-étendu et froid, on dissout lentement la totalité du cuivre, on voit le carbone très-divisé, non dissous par l'acide, nager à la surface de la liqueur. On observe un fait analogue en traitant le cuivre par l'eau de chlore.

Le cuivre forme plusieurs sulfocyanures ; le plus important, au point de vue des analyses, répond à la formule Cu^2,C^2AzS^2 : Sulfocyanures.

Cuivre	52,14
Carbone	9,88
Azote	11,53
Soufre	26,45
	100,00

Il est blanc, grenu, insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, inaltérable à l'air à la température ordinaire. Lorsque ce composé a été produit à la température de 55 ou 60 degrés, il se rassemble assez rapidement et peut être filtré sans trop de difficulté ; il a seulement une tendance assez grande à passer par-dessus les bords du filtre. Lorsque, au contraire, le sulfocyanure a été obtenu à froid, il se rassemble avec lenteur, et, de plus, il a, comme le sulfate de baryte, la propriété de passer à travers les pores du papier : il est alors très-difficile de le laver et de le recueillir en entier sur un filtre.

Le sulfocyanure se décompose partiellement à un degré de chaleur peu élevé, au-dessous de 100 degrés : lorsqu'on cherche à précipiter le cuivre à l'état de sulfocyanure insoluble, en opérant à une température voisine de 100 degrés, on obtient un précipité jaune, et la liqueur acide est elle-même fortement colorée en jaune. La précipitation du cuivre est alors incomplète ; il en reste une quantité notable dans la liqueur acide ; la composition du sulfocyanure jaune insoluble, et celle du composé jaune soluble dans l'acide, n'ont pas encore été déterminées.

Le sulfocyanure blanc, desséché à 60 degrés environ, chauffé jusqu'au rouge sombre dans un courant d'hydrogène, est complétement décomposé : le résidu fixe de la calcination contient du cuivre métallique et du sulfure de cuivre, en proportions très-variables avec la température, avec la rapidité du courant gazeux. Lorsqu'on chauffe le sulfocyanure au rouge sombre, ou

Digitized by Google

à une température plus élevée, dans un courant d'hydrogène sulfuré, le sulfocyanure est entièrement et rapidement transformé en sulfure Cu^2S. On obtient plus facilement encore le même résultat, en mélangeant le sulfocyanure avec son volume de soufre pulvérisé et en chauffant le mélange à l'abri du contact de l'air dans un creuset de porcelaine : on obtient ainsi le sulfure en grains cristallins, ou en une masse à texture cristalline, suivant qu'on chauffe au rouge sombre, ou bien jusqu'au rouge vif.

Alliages. Le cuivre a très-peu d'affinité pour le fer et pour le plomb ; il se combine aisément avec presque tous les autres métaux. On emploie dans les arts et dans l'industrie un grand nombre d'alliages contenant une proportion très-grande de cuivre ; les plus importants sont les suivants :

Le bronze d'aluminium, remarquable par sa belle couleur jaune, par la facilité avec laquelle il se travaille sous le marteau, et par sa ténacité ;

Le bronze, composé de cuivre et d'étain, contenant quelques centièmes de zinc et de plomb : il est employé pour les canons, pour les cloches, pour les statues, etc.;

Le laiton, auquel on donne des noms différents suivant sa composition et ses usages : il contient principalement du cuivre et du zinc ; il renferme assez souvent des traces, ou même quelques centièmes de plomb, de fer et d'étain ;

Le cuivre blanc, le packfung, le maillechort, qui sont composés de cuivre, de nickel, et de zinc ; ils renferment quelquefois un peu de fer et de cobalt.

§ 1. — Combinaisons du cuivre avec l'oxygène.

Les oxydes de cuivre sont très-facilement réductibles, au moins lorsqu'ils sont isolés, par l'hydrogène, par le charbon, par l'oxyde de carbone, par les hydrogènes carbonés : le cuivre est amené à l'état métallique au rouge sombre, et même à une température moins élevée.

Au contraire, lorsque les oxydes sont combinés avec l'acide silicique, leur réduction par les gaz n'a plus lieu que difficilement et avec une extrême lenteur : le charbon lui-même n'agit que lentement, et seulement au contact. Dans la métal-

Digitized by Google

lurgie du cuivre, on ne peut pas employer utilement l'action du charbon de bois ou du coke pour appauvrir convenablement les scories qui renferment des oxydes de cuivre; il faut faire intervenir le sulfure de fer, qui se dissout aisément dans les silicates, et qui décompose rapidement les silicates de cuivre. Les produits de cette décomposition sont assez variables, ainsi que nous l'avons exposé dans notre traité de la métallurgie du cuivre.

Le fer métallique agit également avec une assez grande énergie sur les oxydes de cuivre combinés avec l'acide silicique, et précipite assez promptement la totalité du cuivre à l'état métallique, en formant du silicate de protoxyde de fer.

Cette action n'a pas lieu, ou bien elle est très-lente et seulement partielle, lorsque les silicates de cuivre contiennent du peroxyde de fer : il en est de même lorsque le silicate de protoxyde de fer, produit par la décomposition des oxydes de cuivre, peut passer à l'état de silicate de peroxyde de fer par suite du contact des flammes oxydantes.

Par voie humide, les oxydes de cuivre, combinés avec des acides non oxydants, sont réduits avec facilité par un certain nombre de métaux, notamment par le fer et par le zinc : le cuivre est précipité sous forme de grains rougeâtres, ou bien à l'état de poussière brune, suivant le degré d'acidité et de concentration des liqueurs, suivant la température à laquelle on opère. Dans tous les cas, lorsque le cuivre ainsi précipité est exposé au contact de l'air avant d'avoir été parfaitement lavé, il s'oxyde avec une grande rapidité.

OXYDULE DE CUIVRE. Cu^2O.

L'oxydule de cuivre existe dans la nature dans un petit nombre de localités ; on le produit très-rarement dans les laboratoires, en fondant du cuivre métallique avec de l'oxyde de cuivre, ou bien du protochlorure de cuivre avec du carbonate de soude. Dans les deux cas, il faut opérer à l'abri du contact de l'air; dans le second cas, on doit traiter par l'eau la matière fondue, afin de dissoudre le chlorure et le carbonate alcalins.

L'oxyde naturel est d'un rouge plus ou moins foncé : les cristaux ont un éclat très-vif et une couleur plus claire que celle de l'oxydule en masse compacte. L'oxyde artificiel, obtenu par voie sèche, est d'un rouge brun et n'a pas d'éclat.

Digitized by Google

L'oxydule est insoluble dans l'eau; il se dissout assez bien dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque : les dissolutions sont incolores; elles ont une grande affinité pour l'oxygène : ainsi, elles se colorent rapidement lorsqu'elles sont exposées au contact de l'air : au bout d'un temps très-court, elles contiennent la totalité du cuivre à l'état d'oxyde CuO.

L'oxydule de cuivre se décompose, lorsqu'on le traite par l'acide acétique ou par l'acide sulfurique étendu : une partie du cuivre se sépare à l'état métallique; la liqueur acide ne contient que de l'oxyde de cuivre. L'acide azotique et l'eau régale dissolvent rapidement l'oxydule en le faisant passer à l'état d'oxyde. L'oxydule a beaucoup d'affinité pour l'acide silicique, avec lequel il forme des composés très-fusibles, colorés en très-beau rouge.

Lorsque les silicates d'oxydule sont chauffés jusqu'à fusion au contact de l'air, l'oxydule absorde rapidement l'oxygène, et passe à l'état d'oxyde : l'action de l'air est aussi énergique, par voie sèche sur les silicates d'oxydule que par voie humide sur la dissolution acide de protochlorure de cuivre.

On obtient l'oxydule hydraté en décomposant par la potasse le protochlorure de cuivre en dissolution dans l'acide chlorhydrique. Le précipité est d'un jaune orangé : il est un peu gélatineux et ne peut pas être lavé parfaitement; il s'altère lentement au contact de l'air. Il retient, même après des lavages prolongés, un peu d'alcali et d'acide chlorhydrique. L'hydrate desséché à 100 degrés paraît contenir 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'oxydule : il perd entièrement l'eau à une température peu élevée. Il se comporte avec les acides et avec l'ammoniaque à peu près comme l'oxydule anhydre.

L'oxydule de cuivre contient :

Cuivre	88,78
Oxygène	11,22
	100,00

L'hydrate, Cu^2O+HO, renferme :

Oxydule de cuivre	88,79
Eau	11,21
	100,00

Digitized by Google

SELS D'OXYDULE DE CUIVRE.

Les sels formés par l'oxydule de cuivre se présentent rarement dans les opérations analytiques; nous exposerons brièvement leurs principaux caractères. L'oxydule de cuivre est une base assez énergique, mais les combinaisons qu'il forme avec les divers acides sont rendues assez instables par la grande affinité de l'oxydule pour l'oxygène. Presque tous les sels neutres sont insolubles dans l'eau ; ils se dissolvent avec facilité dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque : dans ces dissolutions l'affinité de l'oxydule pour l'oxygène est encore plus grande que celle de l'oxydule hydraté. Pour l'exposé des caractères principaux, nous considérerons la dissolution chlorhydrique de l'oxydule.

Une dissolution de potasse ou de soude, versée progressivement dans la liqueur acide, produit d'abord un précipité blanc ; la liqueur ne contient plus de cuivre lorsque l'alcali a été ajouté en quantité strictement suffisante pour saturer l'acide chlorhydrique libre : le précipité est alors du protochlorure de cuivre, auquel on peut enlever, par des lavages un peu prolongés, la totalité du chlorure alcalin dont il est imprégné. Lorsque l'alcali est employé en excès, le précipité devient d'un jaune de plus en plus orangé. On n'arrive cependant jamais à obtenir l'hydrate d'oxydule tout à fait pur ; le précipité retient toujours un peu d'acide chlorhydrique et d'alcali, alors même qu'il a été lavé pendant un temps très-long : ces lavages sont difficiles, parce qu'il importe d'éviter le contact de l'air avec le précipité.

L'hydrate d'oxydule, exposé au contact de l'air, brunit assez rapidement, et devient d'un brun presque noir au bout d'un temps assez court. Le précipité produit par les alcalis est insoluble dans un excès de réactif, tant qu'il n'a pas perdu sa couleur orangée ; lorsqu'il est devenu brun par exposition à l'air, il se dissout, au contraire, dans les dissolutions alcalines un peu concentrées : les liqueurs sont colorées en bleu très-beau.

Les carbonates alcalins, employés en excès suffisant, produisent un précipité jaune qui ne se dissout pas sensiblement dans un excès de réactif, et qui paraît être du carbonate neutre d'oxydule. Ce précipité est difficile à laver, parce que, au moment de sa formation, il est imprégné d'une proportion très-forte de sels alcalins : il ne s'altère que lentement au contact de l'air.

Digitized by Google

L'ammoniaque produit d'abord un précipité blanc de protochlorure, entièrement et facilement soluble dans un excès de réactif : la liqueur ammoniacale est incolore ; elle se colore promptement en bleu au contact de l'air.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte comme l'ammoniaque ; il produit d'abord un précipité blanc de protochlorure, entièrement soluble dans un excès de carbonate : la liqueur prend encore très-rapidement une coloration bleue au contact de l'air.

Le phosphate de soude ne donne aucun précipité dans la liqueur chlorhydrique très-acide : lorsqu'on sature ensuite la majeure partie de l'acide libre par un alcali, il se produit un précipité blanc, qui contient de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique. On peut le considérer comme un mélange, en proportions variables, de protochlorure et de phosphate d'oxydule : il est gélatineux, très-difficile à laver ; il s'altère en peu de temps au contact de l'air, et devient d'un bleu verdâtre.

L'acide oxalique produit un précipité blanc d'oxalate d'oxydule de cuivre, lorsque la liqueur chlorhydrique n'est pas trop fortement acide. Quand on opère dans une dissolution très-acide, il ne se forme pas de précipité, ou du moins la précipitation du cuivre est très-incomplète ; lorsqu'on sature ensuite une partie des acides libres par un alcali, il se produit un précipité blanc, composé principalement d'oxalate, mais renfermant toujours un peu de protochlorure de cuivre : le précipité s'altère assez rapidement au contact de l'air, et devient d'un bleu verdâtre.

Le prussiate jaune produit un précipité blanc, qui s'altère promptement au contact de l'air, et devient d'un rouge-lie de vin. Le prussiate rouge donne un précipité d'un brun rouge, peu altérable à l'air.

L'iodure de potassium produit un précipité blanc de protoiodure : la liqueur ne contient pas d'iode libre, et le précipité ne change pas de couleur au contact de l'air.

Le sulfocyanure de potassium et le sulfocyanhydrate d'ammoniaque produisent des précipités blancs de sulfocyanure de cuivre, tout à fait insoluble dans l'acide chlorhydrique et inaltérable à l'air. Le composé se rassemble très-lentement lorsqu'on opère à froid ; il se réunit assez promptement au fond de la fiole, et la liqueur devient parfaitement claire en quelques minutes, lorsqu'on verse le sulfocyanure alcalin dans la liqueur chlorhydrique

Digitized by Google

préalablement chauffée à 50 ou à 60 degrés. Lorsqu'on opère à la température de l'ébullition, le sulfocyanure produit un précipité jaune : la liqueur devient promptement claire, mais elle reste colorée en jaune.

L'hydrogène sulfuré donne immédiatement un précipité brun, alors même que la liqueur chlorhydrique est fortement acide : tout le cuivre est précipité en un temps relativement assez court, pourvu que l'hydrogène sulfuré soit en excès suffisant. La couleur du sulfure est un peu variable avec le degré d'acidité de la liqueur, et principalement avec la quantité de cuivre ; le précipité est d'autant plus noir que la liqueur est moins étendue, moins acide, et qu'elle contient une quantité plus grande de cuivre.

On ne fait agir le sulfhydrate d'ammoniaque, sur les dissolutions qui contiennent le cuivre, qu'après avoir ajouté de l'ammoniaque en certain excès : dans une liqueur ainsi rendue ammoniacale, le sulfhydrate produit un précipité d'un brun plus ou moins foncé ; la liqueur s'éclaircit assez promptement et ne contient pas de cuivre, à moins qu'on n'ait employé de l'eau distillée dans des alambics étamés. Dans ce cas, il reste toujours un peu de sulfure de cuivre dissous dans le sulfhydrate.

OXYDE DE CUIVRE. CuO.

L'oxyde de cuivre est noir, pulvérulent, infusible, indécomposable par la chaleur seule ; il est réduit très-facilement par les gaz qui sont produits par la combustion du charbon dans des fours de calcination un peu profonds. Il y a toujours réduction d'une portion notable de l'oxyde lorsqu'on le chauffe au rouge vif, dans un four dans lequel les charbons ne sont pas très-espacés. En prenant les plus grandes précautions, pour éviter que les gaz en mouvement dans le four soient réductifs, on ne parvient pas toujours à empêcher la réduction partielle de l'oxyde. On ne doit calciner l'oxyde de cuivre dans une capsule ou dans un creuset de platine que sous le moufle.

L'oxyde de cuivre est hygrométrique, un peu moins cependant que l'alumine et que la silice : après avoir été très-fortement chauffé, il absorbe une proportion d'eau très-appréciable par refroidissement dans l'air humide. Le mode de préparation de l'oxyde de cuivre a une très-grande influence sur la facilité

Digitized by Google

avec laquelle il absorbe l'eau : l'oxyde qui provient de la calcination de l'azotate est un peu aggloméré et peu hygrométrique ; l'oxyde qu'on obtient en faisant agir la potasse sur une dissolution acide ou ammoniacale, lavé pendant très-longtemps à l'eau bouillante et chauffé seulement au rouge sombre, est au contraire très-hygrométrique. Nous ferons observer que l'oxyde de cuivre ainsi préparé (précipité par la potasse) retient toujours une quantité fort appréciable d'alcali, ce qui doit augmenter beaucoup son hygrométricité.

L'oxyde de cuivre anhydre se dissout assez rapidement dans les acides un peu forts : il n'absorbe pas l'acide carbonique de l'air ; il est à peu près insoluble dans les dissolutions alcalines, dans les dissolutions de carbonates alcalins. Il se dissout lentement, mais complétement, dans le carbonate d'ammoniaque, et même dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on le chauffe au rouge avec des alcalis caustiques, il paraît se combiner avec eux ; en traitant par l'eau la matière fondue, après refroidissement, on dissout à peu près la totalité des alcalis ; l'oxyde de cuivre reste en entier insoluble, retenant en combinaison une certaine quantité d'alcalis qu'on ne peut pas lui enlever par des lavages prolongés. L'oxyde qui reste insoluble n'est pas d'un beau noir, il a toujours une teinte brune très-sensible.

Lorsqu'on fond, au rouge, l'oxyde de cuivre avec les carbonates alcalins, on obtient une masse homogène, dans laquelle l'oxyde de cuivre est combiné avec les alcalis ; mais il est difficile de reconnaître quels sont les composés qui se forment dans ces conditions. En traitant par l'eau bouillante la matière refroidie, on dissout les carbonates alcalins et un peu d'oxyde de cuivre : la majeure partie de l'oxyde métallique reste insoluble, retenant en combinaison une certaine proportion d'alcalis.

L'oxyde de cuivre forme avec l'eau un hydrate : il est d'un bleu clair, très-volumineux et très-gélatineux ; il devient noir, en perdant l'eau d'hydratation, lorsqu'on le chauffe à la température de l'ébullition ; il attire assez rapidement l'acide carbonique de l'air ; il se dissout facilement dans la plupart des acides, même très-étendus d'eau ; il est très-soluble dans l'ammoniaque, dans le carbonate d'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux, dans une dissolution un peu concentrée de potasse. On le produit ordi-

Digitized by Google

nairement en versant une dissolution de potasse dans un sel de cuivre, et il nous paraît utile d'insister sur les actions diverses qui peuvent avoir lieu dans cette préparation.

Considérons d'abord une liqueur acide, azotique ou chlorhydrique, un peu étendue et froide.

On verse progressivement dans la liqueur une dissolution étendue de potasse, en quantité à peu près strictement suffisante pour saturer la totalité de l'acide : tout le cuivre est immédiatement précipité à l'état d'hydrate bleu. En lavant longtemps cet hydrate par décantations, et avec de l'eau froide, on parvient à lui enlever la plus grande partie ou même la totalité du sel alcalin dont il est imprégné ; on n'arrive jamais à dissoudre tout l'alcali, l'oxyde de cuivre calciné en retient toujours une proportion très-notable, jusqu'à 2 ou 3 pour 100 de son poids.

Lorsqu'on fait agir la potasse en morceaux au lieu d'employer l'alcali en dissolution étendue, l'oxyde de cuivre est encore entièrement précipité ; mais la température s'élevant à 100 degrés, au moins dans quelques parties de la liqueur, par suite de la combinaison de la potasse en morceaux avec l'acide libre et avec l'eau, l'oxyde de cuivre est anhydre et noir, sinon en totalité, du moins en grande partie. En lavant le précipité avec de l'eau bouillante, on fait passer, dans tous les cas, l'hydrate bleu à l'état d'oxyde anhydre et noir. Du reste, l'oxyde anhydre n'est pas beaucoup plus facile à laver que l'hydrate précipité à la température ordinaire ; il retient toujours un peu de potasse.

La proportion d'alcali qui reste ainsi combinée avec l'oxyde de cuivre, après des lavages très-prolongés faits avec de l'eau bouillante, dépend principalement de l'excès d'alcali qui a été employé pour la précipitation. Lorsque la potasse est à peine en excès, par exemple quand on met dans une liqueur acide, très-étendue, dont le volume est d'environ 2 litres, et qui contient de 2 à 3 grammes de cuivre, deux grammes de potasse au plus en sus de la quantité strictement nécessaire pour saturer l'acide, l'oxyde de cuivre, lavé à l'eau bouillante, contient à peine 2 pour 100 d'alcali : il est d'un très-beau noir velouté. Si, au contraire, l'excès de potasse est un peu plus fort, de 6 à 8 grammes, l'oxyde de cuivre retient une proportion notablement plus grande d'alcali, en général de 3 à 4 pour 100 : l'oxyde, lavé à l'eau bouillante, a une teinte brune ; cette teinte brune persiste après calcination.

Digitized by Google

Considérons encore une liqueur azotique ou chlorhydrique, mais supposons qu'elle soit peu acide et concentrée.

On verse progressivement dans cette liqueur une dissolution froide de potasse ; on obtient encore un précipité bleu d'oxyde de cuivre hydraté ; en ajoutant alors un grand excès de la dissolution alcaline, on dissout facilement le précipité : la liqueur prend une couleur bleue, analogue à celle qui caractérise les dissolutions ammoniacales des sels de cuivre.

Lorsque l'alcali est en excès très-grand, la dissolution bleue n'éprouve aucune altération quand on la chauffe à l'ébullition, même pendant plusieurs heures. Si, au contraire, on a employé la quantité de potasse seulement suffisante pour dissoudre l'oxyde de cuivre hydraté, la liqueur alcaline, chauffée à 100 degrés, laisse déposer la majeure partie de l'oxyde métallique ; la liqueur reste colorée en vert plus ou moins pâle, et retient encore un peu d'oxyde de cuivre. Le précipité qui est produit par l'ébulliton a une couleur un peu variable : ordinairement il est d'un brun verdâtre assez foncé ; lavé longtemps avec de l'eau bouillante, il retient encore une proportion assez forte d'alcali. On n'enlève pas l'alcali à l'oxyde de cuivre en recommençant les lavages à l'eau bouillante, après avoir desséché et pulvérisé le précipité. La proportion de potasse que retient l'oxyde de cuivre s'élève à 5 et même à 6 pour 100.

Nous présenterons maintenant quelques observations sur l'action de la potasse sur les liqueurs ammoniacales contenant l'oxyde de cuivre. A froid, la potasse ne produit aucun précipité, au moins lorsqu'elle est employée en dissolution ; quand on porte la liqueur à l'ébullition, après avoir ajouté l'alcali, et quand on chauffe assez longtemps pour expulser la totalité de l'ammoniaque, on obtient, suivant l'excès de la potasse : la précipitation totale du cuivre à l'état d'oxyde anhydre, d'un très-beau noir, et une liqueur tout à fait incolore ; ou bien un précipité brun et une liqueur très-faiblement verdâtre ; ou bien encore un précipité d'un vert sale et une liqueur alcaline colorée en vert. Quelquefois même il ne se forme pas de précipité, et la liqueur conserve sa coloration bleue après l'expulsion totale de l'ammoniaque.

On n'obtient la précipitation totale du cuivre, à l'état d'oxyde noir, que dans le cas où la potasse est ajoutée en quantité seulement suffisante pour neutraliser tous les acides que renferme la liqueur

Digitized by Google

ammoniacale : le précipité, convenablement lavé à l'eau bouillante, ne retient qu'une proportion extrêmement faible de potasse. Le précipité se forme lentement et s'attache en partie aux parois de la fiole ; on parvient à le détacher par une agitation énergique. La partie de l'oxyde qui était d'abord adhérente aux parois se présente sous forme de paillettes de dimensions variables, très-brillantes sur l'une des faces.

Lorsque la potasse est en faible excès, on obtient encore la précipitation complète du cuivre : mais le précipité est brun ; l'oxyde retient en combinaison une proportion variable, mais très-appréciable, d'alcali qui ne peut être enlevé par des lavages prolongés.

Lorsque la potasse est employée en assez grand excès, on n'arrive pas à la précipitation totale du cuivre, même en faisant chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition après l'expulsion de l'ammoniaque ; s'il se forme un précipité, il est d'un brun verdâtre, ou d'un vert terne ; la liqueur reste colorée en vert, parce qu'elle contient une partie de l'oxyde de cuivre dissous par l'alcali en excès. Les précipités qui sont produits dans ces conditions deviennent d'un brun plus ou moins foncé lorsqu'on les lave pendant longtemps avec de l'eau bouillante, mais on n'arrive pas à enlever à l'oxyde de cuivre la totalité de l'alcali.

Enfin, lorsque la potasse est ajoutée en très-grand excès à la liqueur ammoniacale, il ne se produit plus de précipité à la température de 100 degrés ; l'oxyde de cuivre reste entièrement dissous, formant avec l'alcali un composé d'un très-beau bleu, soluble et parfaitement stable.

Ces détails font comprendre quelles difficultés on rencontre dans les analyses, lorsqu'on est obligé de précipiter le cuivre par la potasse, soit dans une liqueur acide, soit dans une liqueur ammoniacale. On arrive assez aisément à précipiter la totalité de l'oxyde métallique, car il suffit pour cela de ne pas employer un trop grand excès d'alcali ; mais l'oxyde de cuivre n'est obtenu assez pur pour servir au dosage que si l'alcali est en quantité seulement suffisante pour saturer les acides contenus dans la liqueur. Il faut, en outre, observer que l'oxyde précipité d'une liqueur ammoniacale est plus facile à laver, c'est-à-dire qu'après des lavages prolongés, il retient notablement moins d'alcali que l'oxyde précipité dans une liqueur acide.

D'après la marche ordinaire des opérations analytiques, il est

Digitized by Google

à peu près impossible de savoir, même approximativement, quelle quantité d'acide contient la liqueur dans laquelle on doit faire la précipitation. Il y a donc une difficulté presque insurmontable dans la précipitation de l'oxyde de cuivre par la potasse, principalement lorsqu'on fait agir l'alcali sur une liqueur ammoniacale. Dans ce cas, en effet, il n'y a pas formation immédiate de précipité, et on ne peut déterminer la quantité de potasse qu'il convient d'employer que sur l'estimation, pour ainsi dire instinctive, des acides contenus dans la liqueur. Cette difficulté ne peut être surmontée que grâce à une très-longue habitude de l'emploi de la potasse pour la précipitation du cuivre.

L'oxyde de cuivre peut être facilement transformé en sulfure Cu^2S par l'action de l'hydrogène sulfuré sec, au rouge sombre, ou par celle du soufre, au même degré de chaleur. On emploie très-rarement l'hydrogène sulfuré pour cette transformation, parcequ'on est obligé de monter un appareil un peu compliqué. Pour obtenir le sulfure par l'action du soufre sur l'oxyde, on peut opérer de la manière suivante : on fait un mélange intime de l'oxyde avec un volume égal au sien de soufre pulvérisé ; on place le mélange dans un creuset de porcelaine, on recouvre le mélange d'un peu de soufre en poudre. On met le creuset de porcelaine dans un grand creuset de terre ; on remplit de fragments de charbon l'intervalle compris entre les deux couvercles : on chauffe ensuite le creuset de terre très-lentement au rouge sombre. On retire le creuset du feu, lorsqu'on ne distingue plus la flamme bleue que produit la vapeur de soufre en venant brûler au contact de l'air. Après refroidissement complet, on enlève les fragments de charbon et le creuset de porcelaine ; on trouve au fond de ce creuset le sulfure de cuivre en grains cristallins, répondant exactement à la formule Cu^2S.

L'oxyde de cuivre contient :

Cuivre	79,82
Oxygène	20,18
	100,00

L'hydrate $CuO + HO$ renferme :

Oxyde de cuivre	81,50
Eau	18,50
	100,00

Digitized by Google

SELS FORMÉS PAR L'OXYDE DE CUIVRE.

L'oxyde de cuivre est une base assez énergique, car l'hydrate attire l'acide carbonique de l'air ; il forme avec presque tous les acides des sels assez bien caractérisés ; il donne des sels doubles, cristallisables avec les sels ammoniacaux et avec les sels alcalins. Les sels simples et les sels doubles ammoniacaux se présentent fréquemment dans les opérations analytiques ; nous exposerons leurs principaux caractères.

Sels simples formés par l'oxyde de cuivre. — L'oxyde de cuivre forme un assez grand nombre de sels solubles ; nous citerons spécialement l'azotate, le sulfate, l'acétate ; parmi les sels insolubles, nous examinerons les carbonates, l'oxalate, le phosphate et l'arséniate.

Azotate. — L'azotate de cuivre cristallise facilement en prismes allongés, d'un très-beau bleu, contenant une assez forte proportion d'eau de cristallisation ; il est facilement soluble dans l'alcool. Lorsqu'il est chauffé progressivement jusqu'au rouge sombre, il se liquéfie d'abord dans son eau de cristallisation ; il abandonne ensuite une partie de l'acide azotique et devient vert ; il ne perd les dernières traces d'acide azotique qu'au rouge sombre. L'oxyde de cuivre qu'on obtient par la calcination de l'azotate est assez fortement aggloméré ; il adhère en partie aux parois de la capsule.

Sulfate. — Le sulfate neutre cristallisé est préparé en quantités considérables dans plusieurs usines, par des procédés très-divers : il est rarement pur ; il contient souvent des proportions assez notables de divers oxydes métalliques, principalement d'oxydes de fer et de zinc ; il est quelquefois imprégné d'un peu d'acide sulfurique libre. Nous ne pouvons considérer ici que le sulfate pur, qui répond exactement à la formule $SO^3 + CuO + Aq$. La proportion d'eau de cristallisation est un peu variable, elle peut s'élever jusqu'à 36 pour 100 du poids des cristaux.

Le sulfate cristallisé est d'un beau bleu ; il est très-soluble dans l'eau bouillante, et beaucoup moins soluble dans l'eau froide ; il ne se dissout qu'en faible proportion dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe progressivement jusqu'au rouge vif, il abandonne d'abord la totalité de l'eau de cristallisation, il perd ensuite peu à peu l'acide sulfurique : le résidu fixe de la calcination est de l'oxyde

Digitized by Google

de cuivre pur, au moins lorsqu'on opère à l'abri de tout gaz réducteur. Le sulfate n'est pas décomposé et ne perd pas sa solubilité dans l'eau, lorsqu'on le chauffe, même pendant plusieurs heures, à une température peu supérieure au rouge sombre.

Le sulfate se transforme à peu près complétement en sulfure, lorsqu'il est chauffé jusqu'au rouge au contact du charbon : on arrive cependant très-diffieilement à obtenir la totalité du cuivre à un degré de sulfuration bien net. On obtient bien plus facilement la transformation du sulfate en sulfure Cu^2S, en mélangeant le sulfate desséché avec un petit excès de soufre pulvérisé, et en chauffant lentement le mélange un peu au-dessus du rouge sombre, à l'abri du contact de l'air.

Acétate. — On prépare dans les fabriques plusieurs acétates de cuivre : l'acétate neutre, qui est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et des acétates plus ou moins basiques, insolubles dans l'eau, ou décomposés par l'eau en sel neutre soluble et en sel tribasique, qui se dépose. Dans les opérations analytiques, on ne doit considérer que la dissolution de l'oxyde de cuivre dans l'acide acétique.

Cette dissolution est d'un bleu verdâtre, lorsqu'elle renferme très-peu d'acide acétique libre ; elle est presque verte, lorsque l'acide libre est en proportion un peu forte. En évaporant la liqueur jusqu'à siccité, et en ne chauffant pas le résidu au delà de 100 degrés, on obtient l'acétate neutre entièrement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on chauffe plus fortement le résidu de l'évaporation, on décompose l'acétate partiellement ou complétement. On obtient l'oxyde de cuivre anhydre en chauffant au rouge sombre, mais il est essentiel d'opérer dans une atmosphère oxydante ; lorsque la calcination est faite dans un creuset fermé et dans un four de calcination, il y a réduction au moins partielle de l'oxyde de cuivre.

Carbonates. — On trouve dans la nature trois composés différents contenant de l'acide carbonique et de l'oxyde de cuivre ; nous les examinerons dans le troisième paragraphe ; dans les opérations analytiques et dans les fabriques de produits chimiques, on obtient deux hydrocarbonates, l'un vert, l'autre bleu. Tous les deux sont obtenus par doubles décompositions ; le carbonate bleu se produit lorsqu'on opère à la température ordinaire ; à la température de 100 degrés on obtient toujours le carbonate

Digitized by Google

vert : ce dernier contient plus d'eau et moins d'acide carbonique que le premier.

Le carbonate vert a une composition à peu près constante ; elle peut être représentée par la formule $CO^2+2CuO+HO$.

La composition du carbonate bleu paraît être un peu plus variable, car la couleur est d'un bleu plus ou moins franc, suivant le degré de concentration des liqueurs et suivant l'excès de carbonate alcalin. La préparation du carbonate bleu, livré au commerce sous le nom de *cendres bleues*, est encore maintenant tenue secrète ; la composition se rapproche de celle que représente la formule $4CuO+3CO^2+HO$.

Les carbonates produits par doubles décompositions sont gélatineux, volumineux, très-difficiles à laver : ils retiennent une proportion très-appréciable du carbonate alcalin qui a été employé pour leur préparation. Ils se dissolvent partiellement dans un excès de carbonate alcalin ; ces dissolutions, soumises à une évaporation lente, laissent déposer des cristaux assez nets, qui sont considérés comme formés par des carbonates doubles.

Lorsqu'on porte à l'ébullition les dissolutions de carbonates alcalins contenant des hydrocarbonates de cuivre, il se forme un léger précipité, mais il reste toujours une certaine quantité d'oxyde de cuivre dans la liqueur. On n'arrive pas à rendre le carbonate de cuivre rigoureusement insoluble en présence des carbonates alcalins en excès, en évaporant à sec la dissolution, en chauffant à 100 degrés le résidu de l'évaporation, et en reprenant par l'eau. Si, au contraire, après avoir évaporé la dissolution alcaline, on chauffe le résidu au-dessus de 100 degrés, bien qu'à une température de beaucoup inférieure au rouge sombre, le carbonate de cuivre est entièrement décomposé : en traitant par l'eau bouillante la matière calcinée modérément, on laisse l'oxyde noir de cuivre entièrement insoluble. Cet oxyde retient une faible proportion d'alcalis, même après des lavages très-prolongés.

Les deux carbonates de cuivre sont facilement solubles dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque : les dissolutions sont d'un bleu très-foncé ; par évaporation lente elles laissent déposer des cristaux très-petits, d'un beau bleu, dont la composition n'a pas encore été déterminée avec exactitude. Les deux carbonates, chauffés progressivement, perdent l'eau et l'acide carbonique à une température un peu supérieure à 100 degrés.

Digitized by Google

Oxalate. — L'oxalate de cuivre est d'un vert légèrement bleuâtre ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide oxalique étendu ; il se dissout assez facilement dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique faible : il est lentement et difficilement soluble dans l'oxalate d'ammoniaque, même en présence d'un grand excès d'ammoniaque libre : il ne se dissout facilement dans ces deux réactifs que lorsque l'oxalate d'ammoniaque est lui-même en grand excès. En évaporant lentement la dissolution ammoniacale, on obtient des cristaux très-nets, les uns d'un bleu foncé, les autres blancs : ces derniers ne contiennent que de l'oxalate d'ammoniaque ; les premiers sont de l'oxalate double de cuivre et d'ammoniaque.

L'oxalate de cuivre se dissout lentement dans les dissolutions concentrées d'oxalates alcalins : les liqueurs laissent déposer, par évaporation lente, des cristaux blancs d'oxalates alcalins et des cristaux d'un bleu foncé d'oxalates doubles de cuivre et d'alcalis. Il est donc bien certain que l'oxalate de cuivre a beaucoup d'affinité pour l'oxalate d'ammoniaque et pour les oxalates alcalins ; il a une tendance très-prononcée à former avec eux des sels doubles, solubles et cristallisables. On éprouve cependant la plus grande difficulté à dissoudre complétement un poids un peu fort d'oxalate de cuivre, en le mettant en présence de la quantité d'oxalate d'ammoniaque ou d'oxalates alcalins strictement nécessaire pour la formation des sels doubles.

L'oxalate de cuivre est assez facilement décomposé par la chaleur : lorsqu'on opère dans une capsule et sous le moufle, on obtient de l'oxyde noir de cuivre assez pur : si, au contraire, on fait la calcination dans un creuset fermé, et dans une atmosphère peu oxydante, il y a réduction partielle ou même complète de l'oxyde métallique.

Phosphate de cuivre. — On connaît dans la nature, et on peut préparer artificiellement plusieurs phosphates bien définis : le composé qu'on obtient par double décomposition, en versant une dissolution de phosphate de soude dans un sel neutre de cuivre, contient deux équivalents d'oxyde pour un équivalent d'acide phosphorique. Il est d'un vert un peu bleuâtre, assez volumineux et un peu gélatineux au moment où il vient d'être produit ; il est insoluble dans l'eau, très-facilement soluble dans les acides faibles, dans l'ammoniaque, dans plusieurs

Digitized by Google

sels ammoniacaux. Il n'est pas rigoureusement insoluble dans les dissolutions un peu concentrées des chlorures et des phosphates alcalins.

Chauffé progressivement jusqu'au rouge, il perd son eau, et devient d'un vert très-foncé, presque noir. Il est indécomposable par la chaleur.

Par voie humide, et à la température de 100 degrés, les alcalis caustiques et les carbonates alcalins en dissolutions concentrées enlèvent à l'oxyde de cuivre la majeure partie de l'acide phosphorique : cependant l'oxyde noir qu'on obtient après avoir fait agir ces réactifs pendant plusieurs heures et en proportion très-grande, retient encore un peu d'acide phosphorique. Il retient en outre une certaine quantité d'alcalis, qu'il est impossible de lui enlever par des lavages prolongés. Les liqueurs alcalines contiennent un peu d'oxyde de cuivre.

Par voie sèche, les alcalis et les carbonates alcalins agissent avec plus d'énergie : après avoir fondu le phosphate de cuivre avec 6 parties de potasse ou avec 8 parties de carbonate de soude, et après avoir traité par l'eau bouillante la matière fondue, on obtient de l'oxyde noir de cuivre, qui renferme au moins une trace d'acide phosphorique et qui contient une proportion assez forte d'alcali.

Arséniate. — On trouve dans la nature plusieurs arséniates différents ; nous indiquerons plus loin leurs compositions et leurs principaux caractères ; nous parlerons ici seulement de l'arséniate hydraté qui est produit par l'action de l'arséniate de soude sur un sel neutre de cuivre. Il est d'un bleu très-clair, très-volumineux et très-gélatineux ; il est à peu près impossible de lui enlever, par des lavages prolongés, la totalité de l'arséniate alcalin dont il est imprégné au moment de sa précipitation. Il prend une couleur verte de plus en plus foncée lorsqu'on le chauffe progressivement jusqu'au rouge : à ce degré de chaleur, l'arséniate ne retient plus d'eau, mais il ne perd pas d'acide arsénique. Lorsque la calcination est faite dans un creuset brasqué, l'arséniate est transformé en arséniure de cuivre ; il ne se volatilise qu'une très-faible quantité d'arsenic.

L'arséniate de cuivre encore humide se dissout avec la plus grande facilité dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique très-étendu : il est encore soluble, mais avec plus de lenteur,

Digitized by Google

dans ces acides, lorsqu'il a été fortement desséché ; l'arséniate calciné ne se dissout facilement que dans les acides un peu concentrés. L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque dissolvent l'arséniate de cuivre aussi facilement que les acides.

Les dissolutions concentrées de potasse, de soude, de carbonates alcalins, agissent assez énergiquement sur l'arséniate de cuivre, à la température de l'ébullition ; les alcalis enlèvent à l'oxyde de cuivre la majeure partie de l'acide arsénique. Ces actions ne peuvent pas être utilisées dans les analyses ; l'oxyde de cuivre qui reste indissous retient une proportion très-appréciable d'acide arsénique et d'alcalis ; les liqueurs alcalines contiennent presque toujours une quantité fort appréciable d'oxyde de cuivre.

Par voie sèche, l'action des alcalis et des carbonates alcalins est plus nette : lorsqu'on a employé une proportion assez grande des réactifs, en traitant par l'eau bouillante, on laisse insoluble la totalité de l'oxyde de cuivre ; cet oxyde ne retient que très-peu d'acide arsénique et d'alcalis. Il faut répéter au moins deux fois la fusion avec un excès de potasse ou de carbonate de soude, pour obtenir la séparation à peu près nette de l'acide arsénique et de l'oxyde de cuivre.

Caractères généraux. — Les dissolutions des sels neutres de cuivre sont bleues ; elles deviennent d'un beau vert-émeraude lorsqu'on ajoute un acide : la coloration verte est surtout très-belle lorsque les dissolutions sont concentrées : les liqueurs acides très-étendues sont presque toujours d'un bleu verdâtre. Nous exposerons les caractères généraux des dissolutions qui renferment l'oxyde de cuivre, en prenant pour exemple la dissolution de l'azotate neutre.

La potasse en dissolution étendue produit un précipité d'un bleu clair, d'oxyde de cuivre hydraté, entièrement soluble dans un grand excès de réactif : la liqueur prend alors une coloration très-belle d'un bleu foncé ; elle ne se trouble pas lorsqu'on la fait chauffer à l'ébullition, au moins lorsque l'excès d'alcali est suffisant. Le précipité d'un bleu clair d'oxyde de cuivre hydraté, chauffé à 100 degrés, devient tout à fait noir, ou d'un brun plus ou moins foncé, suivant la quantité d'alcali qu'on a fait agir sur la dissolution de cuivre.

Digitized by Google

Les carbonates alcalins produisent, à froid, des précipités d'un bleu verdâtre, d'hydrocarbonate de cuivre, partiellement soluble dans un grand excès de réactif. Lorsqu'on fait chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition, la couleur du précipité se modifie progressivement : elle passe d'abord au vert, et ensuite au brun foncé. Après une ébullition très-prolongée, et lorsque le précipité est devenu tout à fait brun, la liqueur alcaline ne retient plus qu'une très-faible quantité d'oxyde de cuivre.

Les bicarbonates produisent également des précipités d'un vert clair, d'hydrocarbonate, mais ce composé est entièrement soluble dans un excès de réactif : les dissolutions sont colorées en bleu très-pâle ou en bleu légèrement verdâtre ; elles se troublent à l'ébullition et laissent déposer lentement la majeure partie de l'oxyde de cuivre : ce second précipité est d'un brun très-foncé ; il retient une proportion assez forte d'alcalis, même après avoir été lavé pendant longtemps à l'eau bouillante.

L'ammoniaque, ajoutée peu à peu dans la dissolution de cuivre, produit d'abord un précipité presque blanc, dont la composition n'est pas connue avec exactitude ; un excès d'ammoniaque redissout très-rapidement ce précipité : la liqueur ammoniacale est colorée très-fortement en bleu. La coloration est beaucoup plus intense que celle donnée par l'oxyde de nickel aux liqueurs ammoniacales : elle est encore sensible alors que l'oxyde de cuivre est en quantité beaucoup trop faible pour qu'on puisse faire exactement la détermination du cuivre par les pesées.

Dans la dissolution ammoniacale de l'oxyde de cuivre, la potasse ne produit pas de précipité à froid : à une température voisine de 100 degrés, et lorsque l'ammoniaque a été complétement expulsée, il se forme un précipité qui est ordinairement d'un brun presque noir : nous avons exposé précédemment quelle influence exerce sur cette précipitation l'excès plus ou moins grand de l'alcali.

Les carbonates alcalins agissent à peu près de la même manière sur la dissolution ammoniacale ; mais la précipitation de l'oxyde de cuivre par l'ébullition n'est presque jamais complète.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte tout à fait comme l'ammoniaque : il produit d'abord un précipité presque blanc, entièrement soluble dans un excès de réactif : la dissolution am-

Digitized by Google

moniacale est colorée en bleu très-foncé, et ne se trouble pas, à froid, par addition de potasse ou de carbonate alcalin.

L'acide oxalique donne immédiatement un précipité presque blanc d'oxalate de cuivre, un peu soluble dans un excès d'acide oxalique, et très-facilement soluble dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique. Le précipité se dissout lentement, et presque toujours seulement en partie dans l'ammoniaque, même en présence de l'oxalate d'ammoniaque, à moins que ce dernier sel ne soit en proportion assez forte. Le précipité d'oxalate de cuivre se dissout avec difficulté dans les oxalates alcalins : on n'obtient aisément sa dissolution complète qu'en faisant agir un grand excès d'oxalates alcalins.

Le phosphate de soude produit un précipité blanc légèrement bleuâtre de phosphate de cuivre hydraté, facilement soluble dans les acides, dans l'ammoniaque, dans le carbonate d'ammoniaque. En faisant agir la potasse à la température de l'ébullition sur la dissolution ammoniacale du phosphate de cuivre, on obtient un précipité d'un brun foncé, d'oxyde de cuivre retenant un peu d'acide phosphorique et d'alcali.

Le prussiate jaune produit un précipité d'un rouge lie de vin, insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu : ce caractère est très-sensible et permet de reconnaître de simples traces de cuivre : dans ce cas le précipité est à peine visible, mais la liqueur est colorée d'une manière très-appréciable.

Le prussiate rouge donne un précipité verdâtre, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique faible ; ce précipité est bien moins caractéristique que le précédent.

L'iodure de potassium donne un précipité blanc de protoiodure, et en même temps la liqueur se colore en rouge, par suite de la mise en liberté d'une certaine quantité d'iode. Le protoiodure de cuivre se dissout aisément dans un excès d'iodure alcalin.

Le cyanure de potassium donne un précipité d'un vert un peu jaunâtre, de cyanure de cuivre, facilement soluble dans un excès de réactif. En traitant la dissolution par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient de nouveau un précipité ; il est plus blanc que le premier, et il se dissout entièrement dans un excès d'acide. Il est impossible de distinguer à quel état chimique se trouve le cuivre dans la liqueur chlorhydrique ; le seul fait qu'il importe de

Digitized by Google

constater, est que cette liqueur ne laisse pas déposer de sulfure de cuivre quand on la traite par l'ammoniaque et par le sulfhydrate.

Le sulfocyanure de potassium, le sulfocyanhydrate d'ammoniaque ne produisent pas de précipité : la liqueur prend une coloration brune assez foncée. Lorsqu'on fait agir l'un de ces deux réactifs sur une dissolution chlorhydrique de chlorure de cuivre, chauffée vers 50 ou 60 degrés, dans laquelle on fait arriver en même temps un courant très-rapide d'acide sulfureux, il se produit un précipité blanc de sulfocyanure de cuivre : la composition du précipité répond à celle de l'oxydule de cuivre.

L'hydrogène sulfuré produit immédiatement un précipité d'un brun foncé, de sulfure de cuivre : la précipitation du métal est complète lorsque la dissolution est étendue, et lorsque l'hydrogène sulfuré est en excès suffisant. L'action du réactif sulfurant est plus nette lorsqu'on opère sur une liqueur chlorhydrique : du reste, nous avons donné au commencement de ce chapitre des indications détaillées sur l'action de l'hydrogène sulfuré, et nous aurons à revenir sur le même sujet dans le paragraphe suivant.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, agissant sur une liqueur neutre ou ammoniacale, produit immédiatement un précipité d'un brun plus ou moins foncé, de sulfure de cuivre, généralement insoluble dans un excès de réactif. Le sulfure se dépose assez promptement, et ne reste pas en suspension dans le sulfhydrate comme le sulfure de fer.

Plusieurs métaux, notamment le fer et le zinc, précipitent le cuivre à l'état métallique ; leur action est difficilement complète lorsqu'on opère sur une dissolution d'azotate de cuivre ; elle est beaucoup plus nette lorsque la liqueur ne renferme que des acides non oxydants, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. A froid la précipitation du cuivre commence immédiatement, mais elle n'est complète qu'après un temps assez long : à la température de l'ébullition la précipitation du cuivre a lieu très-rapidement, surtout dans les liqueurs qui renferment une certaine proportion d'acide libre.

Le précipité est grenu ou pulvérulent, d'une couleur rougeâtre, ou d'un brun foncé, suivant le degré de concentration et d'acidité de la liqueur, suivant que la précipitation a été faite avec moins ou plus de rapidité.

Digitized by Google

L'action du fer métallique sur des liqueurs sulfuriques ou chlorhydriques est utilisée dans un certain nombre d'usines : le précipité est désigné sous le nom de *cuivre de cément :* la matière obtenue contient ordinairement, avec le cuivre métallique très-divisé, une proportion assez forte de sous-sels de peroxyde de fer. La présence des sous-sels est inévitable lorsqu'on opère dans des vases ouverts. La liqueur acide étant exposée au contact de l'air, les sels de protoxyde de fer qui sont produits par l'action du fer métallique sur les sels de cuivre, passent très-rapidement à l'état de sels de peroxyde. Le fer métallique agit en même temps sur les sels de cuivre et sur les sels de peroxyde de fer, il décompose l'eau sous l'influence de l'acide libre. De ces réactions diverses il résulte que bientôt les liqueurs ne renferment plus d'acide libre, et qu'il se produit des sous-sels de peroxyde de fer, qui se déposent en même temps que le cuivre métallique.

Le cuivre de cément, imprégné d'acide, s'oxyde avec rapidité lorsqu'on cherche à le dessécher au contact de l'air : il est impossible d'empêcher complétement cette oxydation en lavant le cuivre par décantations avant de l'exposer au contact de l'air.

Lorsqu'on plonge une lame de fer bien décapée dans une liqueur faiblement acide et ne contenant que des acides non oxydants renfermant du cuivre, la lame de fer se recouvre presque immédiatement d'un enduit rouge de cuivre métallique : ce caractère est très-sensible, car le dépôt de cuivre est encore perceptible lorsque la liqueur proposée renferme des quantités extrêmement faibles de ce métal. Il est essentiel d'opérer sur une dissolution faiblement acide ; lorsque l'acide libre est en excès un peu grand, le dégagement d'hydrogène qui se produit à la surface du fer empêche l'adhérence du cuivre sur le fer ; on n'obtient qu'un dépôt brun pulvérulent.

Matières organiques. — Presque toutes les actions dont nous venons de parler sont très-irrégulières lorsque la dissolution de cuivre renferme des matières organiques : la précipitation du cuivre à l'état de sulfure, par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfhydrate, est complète, mais le précipité se dépose plus lentement ; il acquiert même, par la présence de certaines matières, la faculté de passer en partie à travers les pores du papier. Il est donc toujours essentiel d'éviter, dans les opérations analytiques,

Digitized by Google

que les liqueurs dans lesquelles on doit précipiter ou doser le cuivre contiennent des substances de nature organique.

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition et à l'abri du contact de l'air une liqueur acide contenant du cuivre, des acides non oxydants, et des matières organiques, tel que le sucre, la liqueur se décolore assez lentement. La décoloration est plus rapide pour les liqueurs alcalines : en quelques heures l'oxyde de cuivre est ramené en totalité à l'état d'oxydule qui se dépose.

Sels doubles formés par l'oxyde de cuivre. — Les caractères des sels doubles sont analogues à ceux des sels simples : les alcalis fixes les décomposent facilement et séparent l'oxyde de cuivre, à l'état d'hydrate lorsqu'on opère à la température ordinaire, à l'état d'oxyde anhydre et noir quand on fait chauffer les liqueurs à l'ébullition. Cependant, il convient d'observer que la décomposition du sel de cuivre exige une proportion d'alcali notablement plus grande que celle nécessaire pour la décomposition d'un sel simple. L'oxyde de cuivre, précipité à froid ou à l'ébullition, retient en combinaison une assez forte proportion d'alcali.

Les carbonates alcalins exercent en général une action incomplète sur les sels doubles, à moins que ces réactifs alcalins ne soient employés en excès considérable, et, dans ce cas, on n'arrive pas à précipiter la totalité de l'oxyde de cuivre à l'état d'hydrocarbonate. Pour obtenir l'oxyde de cuivre à peu près nettement insoluble, il faut évaporer à sec la liqueur alcaline, chauffer le résidu au rouge sombre et traiter par l'eau bouillante, après refroidissement.

Les actions exercées par l'hydrogène sulfuré et par le sulfhydrate sur les sels doubles, sont identiquement celles que nous avons indiquées pour les sels simples : le cuivre est facilement précipité à l'état de sulfure. Le fer et le zinc précipitent également le cuivre à l'état métallique : l'action est plus rapide lorsque les liqueurs sont acidifiées légèrement par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique.

Chalumeau. — L'oxyde de cuivre et tous ses composés donnent à la flamme du chalumeau une coloration verte très-prononcée : le chlorure de cuivre et généralement les composés un

Digitized by Google

peu volatils sont ceux qui donnent la coloration verte la plus intense.

L'oxyde de cuivre chauffé seul sur le charbon, à la flamme extérieure, n'est pas réduit : lorsqu'on fait l'expérience sur l'oxyde qui a été précipité par la potasse et qui retient encore un peu d'alcali, l'oxyde entre en fusion : quand, au contraire, on opère sur l'oxyde de cuivre qui ne renferme pas d'alcali, on n'arrive que difficilement à faire fondre l'oxyde. A la flamme intérieure, l'oxyde de cuivre est facilement réduit : le métal s'oxyde de nouveau par refroidissement au contact de l'air.

Avec la soude, au bout du fil de platine et à la flamme oxydante, l'oxyde de cuivre fond très-facilement : la perle est colorée en vert très-foncé : à la flamme intérieure et sur le charbon, l'oxyde de cuivre est réduit avec facilité : le métal se réunit en un globule, qui présente la couleur rouge caractéristique du cuivre.

Chauffé avec le borax, à la flamme extérieure, et au bout du fil de platine, l'oxyde de cuivre fond très-rapidement ; il colore la perle en vert très-foncé : la coloration devient toujours un peu bleuâtre par refroidissement ; lorsqu'on a opéré sur une très-petite quantité d'oxyde de cuivre, la perle refroidie est d'un bleu assez beau. A la flamme intérieure, la perle devient promptement d'un rouge assez vif, par suite de la réduction de l'oxyde de cuivre à l'état d'oxydule. Lorsqu'on opère sur le charbon et sur une proportion un peu forte d'oxyde de cuivre, on obtient une partie du cuivre à l'état métallique.

Avec le sel de phosphore, au bout du fil de platine, on obtient à la flamme extérieure une perle verte, devenant bleue par refroidissement lorsque la proportion de l'oxyde de cuivre est très-faible : lorsque l'oxyde métallique est en quantité un peu forte, la perle devient opaque en se refroidissant et prend une couleur très-foncée. A la flamme intérieure, la perle devient rouge : cette coloration apparaît plus vite par l'addition d'un peu d'étain métallique.

Lorsqu'on chauffe longtemps à la flamme intérieure une quantité très-petite d'oxyde de cuivre avec le sel de phosphore, on obtient une perle faiblement teintée, presque incolore tant qu'elle est chaude, mais très-sensiblement colorée en rouge après refroidissement. En chauffant longtemps sur le charbon,

Digitized by Google

et à la flamme intérieure l'oxyde de cuivre avec une proportion un peu forte de sel de phosphore, on n'obtient que difficilement un peu de cuivre métallique ; la réduction partielle de l'oxyde de cuivre a lieu avec assez de facilité lorsque le sel de phosphore est en faible proportion.

§ 2. — Dosage du cuivre.

La détermination du cuivre dans les minéraux, dans les minerais et dans les produits d'art, peut être faite, en général, avec une très-grande exactitude et par des méthodes assez simples : dans quelques cas particuliers on est obligé d'employer des procédés un peu compliqués et d'une application délicate. Toutes les fois que le cuivre est en quantité un peu notable, on doit chercher à le peser, soit à l'état métallique, soit à l'état d'oxyde noir, soit à l'état de protosulfure. Lorsqu'il s'agit, au contraire, d'évaluer exactement de très-petites quantités de cuivre, il convient de recourir à des procédés colorimétriques.

Presque tous les chimistes qui se sont occupés de l'analyse minérale ont proposé des méthodes diverses pour le dosage ou pour l'évaluation du cuivre ; nous croyons indispensable de décrire la plupart de ces méthodes, en signalant les difficultés d'application et les causes d'inexactitude. Dans le paragraphe suivant, nous montrerons, par de nombreux exemples, dans quels cas spéciaux quelques-unes de ces méthodes nous paraissent devoir être préférées.

Considérons d'abord une liqueur chlorhydrique, ne contenant pas ou ne contenant que très-peu d'acide azotique, ne renfermant pas d'autre métal que le cuivre. Liqueur chlorhydrique.

Premier procédé de dosage. — Hydrogène sulfuré. — Dans la liqueur acide, étendue, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, d'abord tant que le gaz paraît produire un précipité, ensuite jusqu'à ce que la liqueur émette une odeur très-forte d'hydrogène sulfuré. On bouche la fiole et on laisse le gaz agir pendant vingt-quatre heures : on vérifie, après ce temps, que l'odeur d'hydrogène sulfuré est encore très-sensible ; on est alors bien certain que le cuivre est entièrement précipité à l'état de sulfure. Si, au

Digitized by Google

contraire, l'odeur de l'hydrogène sulfuré est devenue faible ou imperceptible, il faut faire arriver de nouveau le gaz dans la liqueur acide, boucher la fiole, et attendre au moins pendant douze heures.

Le sulfure doit être lavé d'abord par décantations : pour ces lavages, on emploie de l'eau pure lorsque la liqueur proposée renferme seulement de l'acide chlorhydrique ; on doit se servir d'eau tenant de l'hydrogène sulfuré en dissolution lorsque la liqueur proposée contient de l'acide azotique. On ne fait passer le sulfure sur un filtre qu'après lui avoir enlevé, par les décantations, l'acide ou les acides dont il est imprégné au moment de la précipitation.

On fait sécher le filtre et le sulfure à 100 degrés : on sépare le mieux possible le précipité du papier ; on brûle ce dernier seul, dans une capsule de porcelaine, au degré de chaleur strictement suffisant pour la combustion du papier. Il est essentiel de chauffer aussi peu que possible, parce que l'oxyde de cuivre produit pendant la combustion se combine aisément avec le silicate qui constitue la couverte de la porcelaine : on ne peut plus ensuite séparer entièrement les cendres de la capsule.

On réunit les cendres au sulfure, on fait un mélange intime avec une petite proportion de soufre pulvérisé ; on introduit le mélange dans un creuset de porcelaine exactement taré ; on recouvre le mélange d'un peu de soufre ; on chauffe le creuset un peu au-dessus du rouge sombre, à l'abri du contact de l'air, pendant un temps suffisant pour expulser le soufre en excès. On pèse le creuset après refroidissement : l'augmentation de poids est comptée comme représentant le poids du sulfure de cuivre Cu^2S. Avant de calculer la proportion du métal, on doit examiner le sulfure, et constater que son aspect est bien celui du protosulfure de cuivre pur.

Il arrive assez fréquemment que la matière contenue dans le creuset présente à la surface une coloration rouge très-sensible ; elle provient de ce qu'on n'a pas pris assez de précautions pour éviter l'admission de l'air dans le creuset pendant la calcination et pendant le refroidissement. Il faut, dans ce cas, mettre un peu de soufre pulvérisé sur le sulfure de cuivre, et répéter la calcination en prenant de plus grandes précautions.

La calcination peut être faite de deux manières différentes :

Digitized by Google

dans un four de calcination, ou sur une lampe à alcool à courant d'air forcé.

1° On place le creuset de porcelaine dans un grand creuset de terre ; on garnit de fragments de charbon l'intervalle compris entre les deux couvercles. On chauffe le creuset de terre un peu au-dessus du rouge sombre dans un feu de charbon ; on retire le creuset lorsqu'on ne distingue plus la flamme bleue du soufre. Quand le creuset est entièrement refroidi, on enlève les fragments de charbon, on sort le creuset de porcelaine, et on le pèse. Ce mode de calcination réussit très-facilement ; on ne peut lui reprocher que la lenteur du refroidissement ;

2° On dispose le creuset de porcelaine sur un triangle en platine, au-dessus du bec circulaire d'une lampe à alcool : au milieu de la mèche de la lampe on fait arriver un courant d'air lancé par un soufflet à pédale ; on règle la hauteur de la mèche, la force du vent et la position du creuset de telle manière que ce dernier soit entièrement entouré par la flamme de l'alcool. On élève lentement la température du creuset jusqu'à ce que le fond paraisse être rouge, et on soutient ce degré de chaleur tant qu'on aperçoit au-dessus du creuset une flamme bleue produite par la combustion du soufre en vapeur.

A ce moment, on éteint la lampe et on continue le mouvement du soufflet : on pèse le creuset dès qu'il est convenablement refroidi. La flamme de la lampe à alcool est réductrice ; on n'a donc pas à craindre l'oxydation partielle du sulfure pendant la calcination. Il n'en est pas de même pendant le refroidissement. Le creuset est amené très-rapidement à la température ordinaire, grâce au courant d'air froid dans lequel il est placé ; mais une certaine quantité d'air pénètre dans le creuset avant qu'il soit tout à fait froid : il y a souvent oxydation partielle du sulfure. Il est inutile d'y avoir égard tant que la surface du sulfure de cuivre est très-légèrement rouge : l'altération produite par l'oxygène de l'air est alors trop faible pour influer d'une manière sensible sur le poids du sulfure. Lorsque l'altération paraît s'être étendue sur une fraction importante du sulfure, il faut remettre un peu de soufre dans le creuset et recommencer la calcination. L'opération réussit assez facilement lorsqu'on a l'habitude de se servir de la lampe à alcool ; il est bien rare qu'on soit obligé de recommencer plus d'une fois la calcination.

Digitized by Google

Observation. — On obtient pour le cuivre un dosage très-exact en suivant la marche que nous venons d'indiquer : il est tout à fait inutile de chauffer le sulfure, précipité par l'hydrogène sulfuré, convenablement lavé et desséché à 100 degrés, dans un courant de gaz hydrogène sulfuré sec. Cette calcination dans l'hydrogène sulfuré est considérée, par quelques chimistes, comme une condition essentielle de l'exactitude du dosage ; mais nous pouvons affirmer, à la suite de très-longues expériences, que la calcination au creuset de porcelaine, lorsqu'elle est faite avec les soins convenables, donne des résultats tout aussi exacts. Le sulfure qu'on obtient répond rigoureusement à la formule Cu^2S. L'obligation de calciner le sulfure dans un courant d'hydrogène sulfuré sec enlève au procédé de dosage du cuivre à l'état de sulfure son principal avantage, la rapidité et la simplicité de toutes les opérations.

Lorsque la liqueur chlorhydrique proposée renferme de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, des alcalis, des terres alcalines, des terres, des oxydes de fer, de manganèse, etc., c'est-à-dire des acides ou des oxydes sur lesquels l'hydrogène sulfuré n'exerce aucune action chimique, ou qui ne peuvent former par l'action de ce réactif aucun composé insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, on peut procéder au dosage du cuivre en suivant la marche que nous avons tracée pour une liqueur chlorhydrique ne contenant pas d'autre métal que le cuivre.

Le cuivre est toujours entièrement précipité à l'état de sulfure : mais ce composé est imprégné de tous les corps qui se trouvent dans la liqueur ; il est possible de les lui enlever en totalité en le lavant par décantations. Il faut employer pour ces lavages de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique et chargée d'hydrogène sulfuré ; il faut prolonger les lavages jusqu'à ce qu'on soit assuré d'avoir enlevé au sulfure de cuivre tous les corps solubles dont il était imprégné ; il faut, enfin, laver le sulfure avec de l'eau pure, afin de le débarasser de l'acide chlorhydrique avant de le recevoir sur un filtre. On procède ensuite à la dessiccation et à la calcination, à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine taré avec exactitude.

La précipitation du cuivre par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur chlorhydrique, et le dosage à l'état de sulfure peuvent donc être employés dans des cas très-nombreux : comme les opé-

Digitized by Google

rations sont simples, que le résultat est très-exact, c'est là le procédé de séparation et de dosage qu'il faut employer toutes les fois qu'il est applicable, c'est-à-dire quand le cuivre se trouve dans une liqueur chlorhydrique qui ne renferme aucun acide ou aucun oxyde métallique capable de décomposer l'hydrogène sulfuré, ou de produire, par l'action de cet agent, un précipité insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Second procédé. — Sulfocyanhydrate d'ammoniaque. — Le sulfocyanure de cuivre $Cu^2C^2AzS^2$ est nettement insoluble dans une liqueur chlorhydrique un peu étendue, il est transformé en sulfure Cu^2S lorsqu'on le calcine au rouge sombre, à l'abri du contact de l'air, après l'avoir mélangé avec une proportion convenable de soufre pulvérisé : ces propriétés sont utilisées assez fréquemment pour le dosage du cuivre. Les minéraux et les produits d'art auxquels ce procédé de précipitation est applicable, ne sont pas ordinairement attaquables par l'acide chlorhydrique seul ; nous devons donc considérer une liqueur chlorhydrique contenant un peu d'acide azotique, mais nous admettrons encore que la liqueur ne renferme pas d'autre métal que le cuivre. On doit opérer de la manière suivante :

On fait chauffer la liqueur proposée, franchement acidifiée par l'acide chlorhydrique, jusqu'à près de 100 degrés; on conduit dans la liqueur un courant très-rapide d'acide sulfureux : l'acide azotique est promptement décomposé ; on aperçoit des vapeurs rutilantes à la surface de la liqueur acide. Lorsque ces vapeurs rutilantes ont cessé de se produire, on laisse la liqueur se refroidir jusque vers 60 degrés, en continuant de faire arriver rapidement l'acide sulfureux ; on verse peu à peu une dissolution étendue de sulfocyanhydrate d'ammoniaque.

A chaque addition de réactif, il se produit un précipité blanc de sulfocyanure de cuivre, et la liqueur acide se colore en brun-verdâtre. Avant de verser une nouvelle quantité de sulfocyanhydrate, il faut attendre que la liqueur ait perdu cette coloration brune par l'action de l'acide sulfureux, qui doit arriver en courant très-rapide jusqu'à la fin de la précipitation.

Lorsque le sulfocyanhydrate ne produit plus ni précipité ni coloration, la liqueur étant chauffée à 60 degrés seulement, on est certain que tout le cuivre est précipité à l'état de sulfocyanure ;

Digitized by Google

on cesse de faire arriver l'acide sulfureux, on attend que le sulfocyanure de cuivre soit nettement rassemblé au fond de la fiole, on décante le liquide acide, et on le remplace par de l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique. On fait ensuite passer le précipité sur un filtre un peu grand, en ayant soin de ne remplir jamais complétement le filtre de liquide. Cette précaution est essentielle, le sulfocyanure est très-divisé, et passe facilement par-dessus les bords du filtre.

On lave pendant quelque temps le précipité sur le filtre avec de l'eau chauffée à 50 ou 60 degrés ; on sèche le papier et le précipité à cette même température ; on sépare ensuite le sulfocyanure du papier ; on brûle ce dernier dans une petite capsule de porcelaine ; on mélange très-intimement les cendres et le sulfocyanure avec leur volume de soufre pulvérisé ; on chauffe ce mélange un peu au-dessus du rouge sombre, dans un creuset de porcelaine, exactement taré ou pesé, en opérant comme nous l'avons dit pour le sulfure de cuivre précipité par l'hydrogène sulfuré. Le sulfocyanure est bien complétement transformé en sulfure : l'augmentation de poids du creuset peut être attribuée au sulfure Cu^2S.

Observations. — On obtient par ce procédé de précipitation le dosage très-exact du cuivre, pourvu qu'on prenne les précautions que nous venons de recommander. Les deux causes principales d'inexactitude sont la présence de l'acide azotique et l'élévation trop grande de la température pendant qu'on fait agir le sulfocyanhydrate.

La présence de l'acide azotique s'opposant à la réduction complète de l'oxyde de cuivre à l'état d'oxydule par l'action de l'acide sulfureux, il est indispensable de faire agir d'abord l'acide sulfureux en grand excès à 100 degrés, ou à une température voisine de 100 degrés. La décomposition de l'acide azotique a lieu très-lentement lorsque la liqueur est un peu étendue, la cessation des vapeurs rutilantes n'est pas toujours une preuve certaine de la décomposition totale de l'acide azotique : il est donc très-prudent de prolonger l'action de l'acide sulfureux à la température de 100 degrés, pendant dix ou quinze minutes après qu'on a cessé d'apercevoir les vapeurs rutilantes.

Il faut ensuite apporter la plus grande attention au refroidissement de la liqueur acide ; lorsqu'on verse le sulfocyanhydrate

Digitized by Google

dans la liqueur chlorhydrique chauffée à 80 degrés, on n'obtient pas la précipitation complète du cuivre : la liqueur reste jaune quand le sulfocyanhydrate ne produit plus de précipité, et elle contient encore du cuivre.

Du reste, la couleur de la liqueur et celle du précipité font immédiatement reconnaître que l'opération est manquée ; la précipitation du cuivre est complète lorsque le précipité est parfaitement blanc, ou très-légèrement coloré en violet, lorsque la liqueur devient incolore ; la précipitation est incomplète quand le précipité est jaune ou brun et quand la liqueur reste colorée en jaune.

En opérant sur une liqueur presque froide, ne contenant pas la plus faible trace d'acide azotique, on obtient aisément la précipitation complète du cuivre à l'état de sulfocyanure parfaitement blanc ; cependant nous ne conseillons pas de verser le sulfocyanhydrate dans une liqueur froide. En effet, à la température ordinaire l'acide sulfureux agit plus lentement comme réductif, l'opération est longue ; cette lenteur est un inconvénient assez grave, parce qu'il est difficile d'obtenir un courant rapide d'acide sulfureux durant plusieurs heures. De plus, le sulfocyanure de cuivre obtenu à la température ordinaire est extrêmement divisé ; il se rassemble avec une grande lenteur ; on a beaucoup de peine à le recueillir en entier sur un filtre. Il est donc convenable, nous dirons même il est essentiel d'opérer à la température la plus élevée que le sulfocyanure puisse supporter, afin d'obtenir une précipitation suffisamment rapide et un précipité susceptible d'être lavé avec facilité. D'après les nombreuses expériences que nous avons faites, nous indiquerons comme la plus convenable la température de 60 à 65 degrés.

On peut employer pour la précipitation du cuivre le sulfocyanure de potassium au lieu du sulfocyanhydrate d'ammoniaque : les réactions sont tout aussi nettes, mais le lavage du précipité doit être fait avec plus d'attention. Le sulfocyanure de cuivre étant imprégné de sels alcalins, il est nécessaire de laver plusieurs fois le précipité par décantation, avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, avant de le faire passer sur un filtre.

L'emploi du sulfocyanure de potassium présente un inconvé-

Digitized by Google

nient plus grave que la longueur des lavages : le réactif contient fréquemment une proportion appréciable de silicate de potasse, ce qui produit un précipité de silice, accompagnant le sulfocyanure de cuivre. La silice reste, au moins pour la majeure partie, avec le sulfure de cuivre, et l'augmentation de poids du creuset de porcelaine conduit à un dosage très-inexact du métal.

De tous les corps que renferment les minéraux et les produits d'art du cuivre, ce métal est le seul qui forme un sulfocyanure insoluble dans une liqueur chlorhydrique, et la présence des corps divers ne paraît pas influer notablement sur la netteté de la formation du sulfocyanure de cuivre. Le procédé de précipitation que nous venons d'exposer est donc applicable dans tous les cas : il est plus compliqué, il exige plus de précautions que le premier procédé, dans lequel on précipite le cuivre à l'état de sulfure par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une liqueur chlorhydrique. On doit donc préférer ce premier procédé, toutes les fois qu'il est applicable, et n'employer le sulfocyanhydrate que dans les cas où la liqueur chlorhydrique renferme, avec le cuivre, des métaux ou des métalloïdes précipitables par l'hydrogène sulfuré.

Troisième procédé. — Ammoniaque et Sulfhydrate. — On peut arriver encore à doser assez exactement le cuivre, en se servant du sulfhydrate d'ammoniaque pour la précipitation.

On verse d'abord de l'ammoniaque en excès dans la liqueur acide; on ajoute ensuite du sulfhydrate, tant qu'il paraît produire un précipité, ou bien jusqu'à ce que la liqueur soit légèrement colorée en jaune. On bouche hermétiquement la fiole, et on attend que le sulfure soit parfaitement rassemblé. On lave le sulfure par décantations, en employant de l'eau légèrement teintée par du sulfhydrate; on reçoit le sulfure sur un filtre, et on le traite comme le précipité de sulfure produit par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acide : on calcine le sulfure un peu au-dessus du rouge sombre, à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine taré ou pesé d'avance; on pèse le sulfure Cu^2S dans le creuset.

Le lavage du sulfure par décantations est nécessairement assez long, même dans le cas très-simple que nous considérons maintenant, d'une liqueur qui ne contient pas d'autre base que l'oxyde de cuivre, et d'autre acide que l'acide azotique et l'acide

Digitized by Google

chlorhydrique : en effet, le sulfure est imprégné d'ammoniaque libre, il faut la lui enlever complétement par des décantations multipliées, avant de le faire passer sur le filtre, car le sulfure contenant un peu d'ammoniaque libre s'altère rapidement au contact de l'air. Sur le filtre lui-même on lave le sulfure avec de l'eau pure, seulement pendant quelques instants : la petite quantité de sels ammoniacaux qui adhèrent au sulfure n'a pas d'influence sensible sur l'exactitude du dosage : on doit seulement, avant la calcination, mélanger intimement avec le sulfure une certaine quantité de soufre pulvérisé.

On peut éviter les lavages par décantation en modifiant un peu le mode de précipitation : on fait arriver dans la liqueur acide un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré, on sature peu à peu par l'ammoniaque les acides et la majeure partie de l'hydrogène sulfuré. Le cuivre est très-nettement précipité à l'état de sulfure, et ce sulfure peut être reçu sur un filtre dès qu'il est bien rassemblé ; on peut le laver sur le filtre avec de l'eau pure, sans avoir à craindre son altération au contact de l'air. Son inaltérabilité à l'air résulte de ce que, par ce mode de précipitation, il n'est imprégné que de sels ammoniacaux ; il ne contient ni ammoniaque libre ni acides libres.

Observations. — Ce procédé de précipitation du cuivre donne souvent des résultats peu rigoureux ; on se sert dans presque tous les laboratoires d'eau distillée dans des alambics étamés : elle renferme une quantité appréciable d'oxyde d'étain, elle *brunit* d'une manière très-sensible quand on la traite par l'hydrogène sulfuré. Cette faible quantité d'étain suffit pour rendre le sulfure de cuivre notablement soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'on ajoute aux liqueurs décantées ou filtrées, parfaitement claires, de l'acide chlorhydrique en proportion suffisante pour décomposer le sulfhydrate, on obtient un dépôt de soufre coloré en brun, dans lequel il est facile de constater la présence du cuivre. Il est donc essentiel de n'employer le sulfhydrate pour précipiter le cuivre que dans le cas où l'eau dont on s'est servi a été distillée dans des vases de verre ou de platine. Cette condition d'employer de l'eau distillée dans des appareils spéciaux est souvent fort gênante, et fréquemment on est obligé de précipiter le cuivre à l'état de sulfocyanure dans des cas où l'emploi du sulfhydrate serait notablement plus simple.

Digitized by Google

Lorsqu'il est possible de préparer de l'eau distillée ne contenant pas d'étain, on se sert du sulfhydrate pour précipiter le cuivre dans des liqueurs qui renferment de l'arsenic, de l'antimoine, etc., en général des métalloïdes ou des métaux dont les sulfures se comportent comme acides par voie humide. On peut quelquefois opérer comme nous l'avons d'abord indiqué, rendre la liqueur ammoniacale, verser ensuite du sulfhydrate en excès, et laver le sulfure de cuivre par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate. En prolongeant les lavages, en faisant agir sur le sulfure de cuivre un excès convenable de sulfhydrate, on parvient à dissoudre la totalité des sulfures acides : on obtient pour le cuivre un dosage suffisamment exact en pesant le sulfure calciné à l'abri du contact de l'air.

Lorsque la liqueur acide renferme, avec le cuivre, du vanadium, du tellure, du sélénium, il est indispensable de précipiter le cuivre en faisant agir l'hydrogène sulfuré en excès et en saturant l'acide et l'hydrogène sulfuré par l'ammoniaque : il faut ensuite laver longtemps le précipité avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Ces précautions sont encore insuffisantes pour produire la séparation un peu nette du cuivre d'avec le vanadium, le tellure, le sélénium. Le précipité de sulfure de cuivre retient une proportion fort appréciable de sulfures acides, formant avec lui des sulfosels indécomposables par le sulfhydrate. Il est nécessaire de dissoudre le précipité de sulfure, et de recommencer au moins une fois la précipitation et les lavages.

Il ne faut jamais employer le sulfhydrate pour produire la séparation du cuivre et de l'étain: nous avons insisté déjà longuement sur la solubilité du sulfure de cuivre dans le sulfhydrate, en présence du sulfure d'étain. Ce métal n'est peut-être pas le seul qui exerce une semblable influence sur la solubilité du sulfure de cuivre, et bien peu d'expériences précises ont été faites sur ce sujet. Toutes les fois qu'on emploie le sulfhydrate pour séparer le cuivre des métaux ou des métalloïdes qui forment par voie humide des sulfures acides, il est prudent de vérifier que la liqueur sulfhydrate ne dissout pas une quantité appréciable de cuivre.

Cette vérification se fait ordinairement de la manière suivante : après avoir décanté ou filtré, on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique, en quantité suffisante pour décomposer le sulfhydrate :

Digitized by Google

il se produit un précipité de soufre libre et de sulfure acide ; la présence du cuivre est presque toujours mise en évidence par la coloration brune spéciale que le sulfure de cuivre donne au précipité. Lorsque le sulfure de cuivre paraît avoir été dissous en proportion notable par le sulfhydrate, il faut recommencer toutes les opérations et se servir du sulfocyanhydrate d'ammoniaque pour la précipitation du cuivre.

Quatrième procédé. — Potasse. — Lorsqu'il s'agit de doser le cuivre contenu dans une liqueur azotique ou chlorhydrique, renfermant des sels ammoniacaux et des sels alcalins, ou bien ne contenant pas d'autre oxyde fixe que l'oxyde de cuivre, on peut obtenir une approximation, généralement suffisante, en employant la potasse pour la précipitation. Ce procédé a été recommandé par plusieurs chimistes éminents ; nous le décrirons avec détails, bien qu'il soit d'une application très-délicate et qu'il donne des résultats moins rigoureux que les deux premiers procédés que nous avons exposés.

On peut faire agir l'alcali sur une liqueur acide, ou sur une liqueur fortement ammoniacale : par l'action de la potasse sur une liqueur acide, il est à peu près impossible d'obtenir de l'oxyde de cuivre convenablement pur, tandis que, en opérant sur une liqueur ammoniacale, on arrive à de l'oxyde de cuivre retenant à peine de 1 à 2 pour 100 de potasse, assez pur, par conséquent, pour que son poids donne pour le métal une détermination presque rigoureuse. Nous examinerons seulement le cas d'une liqueur rendue fortement ammoniacale.

On verse dans cette liqueur une dissolution concentrée de potasse ; on peut même, sans inconvénient, mettre la potasse en morceaux dans la liqueur ammoniacale, il faut seulement éviter que la chaleur que l'alcali produit en se dissolvant échauffe la liqueur jusqu'à l'ébullition. Dans ces conditions, il ne se produit d'abord aucun précipité : on fait chauffer la liqueur ammoniacale un peu au-dessous de 100 degrés, jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit expulsée. L'oxyde de cuivre est alors entièrement précipité à l'état anhydre ; il est d'un beau noir et il adhère partiellement aux parois de la fiole.

On le lave à plusieurs reprises par décantation ; après chaque décantation, on met de l'eau froide dans la fiole, on agite

Digitized by Google

très-vivement pendant quelques minutes, on fait chauffer à 100 degrés, et on agite encore avant de laisser l'oxyde se déposer. En opérant ainsi, on arrive presque toujours à détacher complétement la portion de l'oxyde qui était adhérente aux parois.

Lorsqu'on est parvenu à ce résultat, l'oxyde de cuivre est ordinairement débarrassé des sels alcalins dont il était imprégné ; on le reçoit sur un filtre, on achève le lavage avec de l'eau bouillante, on sèche à 100 degrés, et on calcine l'oxyde sous le moufle, dans une capsule de porcelaine exactement pesée ou tarée, dans laquelle on doit brûler d'abord le papier seul. On pèse la capsule dès qu'elle est refroidie : on considère l'augmentation du poids comme se rapportant à l'oxyde CuO.

Cet oxyde est très-hygrométrique, et il convient de prendre pour la pesée les précautions que nous avons recommandées pour la silice et pour l'alumine. Lorsque le laboratoire est un peu humide, ou bien lorsqu'on ne peut peser la capsule dès qu'elle est revenue à la température ordinaire, il est nécessaire de placer la capsule retirée du moufle sous une cloche contenant de l'air sec, et de la conserver sous cette cloche jusqu'au moment de la pesée. Dans l'air humide, et en moins d'une heure, l'oxyde de cuivre absorbe plusieurs centièmes de son poids d'eau.

La calcination de l'oxyde de cuivre doit toujours être faite sous le moufle ou dans une atmosphère oxydante : sur un feu de charbon, sur la flamme d'une lampe à alcool à courant d'air forcé, sur un bec de gaz, la capsule est entourée de gaz réducteurs, on évite difficilement la réduction partielle de l'oxyde métallique.

La précaution que nous avons indiquée de brûler le filtre seul est tout à fait indispensable, alors même qu'on opère sous le moufle ; de plus, lorsqu'on ne parvient pas à séparer à peu près complétement l'oxyde du papier, il est prudent d'imprégner le papier d'acide azotique avant de le brûler, afin d'éviter l'action réductrice que la matière organique exerce sur l'oxyde de cuivre pendant la combustion. Après avoir brûlé le papier, on doit toujours examiner les cendres avant de mettre dans la capsule l'oxyde de cuivre qui a été séparé du filtre ; les cendres sont toujours fortement colorées par un peu d'oxyde de cuivre ; elles adhèrent partiellement à la couverte de la porcelaine ; elles contiennent quelquefois de petits grains de cuivre métallique. Dans ce cas, il faut mettre un peu d'acide azotique dans la capsule, éva-

Digitized by Google

porer lentement à sec, avant d'ajouter l'oxyde de cuivre et de calciner au rouge.

Observations. — On voit, d'après ce qui précède, que le dosage du cuivre à l'état d'oxyde exige beaucoup plus de précautions que la détermination du cuivre à l'état de sulfure. La précipitation nette de l'oxyde de cuivre par la potasse présente principalement de très-grandes difficultés : et c'est surtout en raison de ces difficultés que nous considérons le mode de dosage du cuivre à l'état d'oxyde comme de beaucoup inférieur aux procédés que nous avons d'abord exposés.

Nous rappellerons brièvement les difficultés qu'offre la précipitation de l'oxyde de cuivre par la potasse dans une liqueur ammoniacale.

La précipitation se fait très-nettement lorsqu'on met dans la liqueur ammoniacale la quantité de potasse strictement suffisante pour saturer tous les acides ; après l'expulsion de l'ammoniaque par la chaleur, on obtient l'oxyde de cuivre suffisamment pur, et ne retenant qu'une proportion presque négligeable de potasse. Si l'alcali est employé en quantité insuffisante, l'oxyde de cuivre n'est pas précipité complétement. Si l'alcali est en excès, même assez faible, la précipitation de l'oxyde est complète, mais le précipité est brun ; l'oxyde, lavé longtemps à l'eau bouillante, retient une proportion de potasse trop grande pour que son poids puisse conduire à un dosage suffisamment exact.

Lorsqu'on obtient l'oxyde brun, il ne faut pas le calciner : après l'avoir lavé aussi bien que possible, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, et on pèse le sulfure calciné à l'abri du contact de l'air.

Cinquième procédé. — Fer ou zinc. — La précipitation du cuivre à l'état métallique par une lame de fer ou par une lame de zinc peut conduire assez rapidement à la détermination approximative de ce métal, mais il est impossible d'obtenir par ce procédé un dosage exact : aussi est-il rarement employé dans les laboratoires ; on doit le considérer comme un procédé *d'essai* par voie humide plutôt que comme une méthode analytique. Nous décrirons d'abord le mode de précipitation par le fer ; nous signalerons ensuite les faibles différences qui résultent de l'emploi d'une lame de zinc.

Digitized by Google

Lame de fer.

Le cuivre doit être contenu dans une liqueur chlorhydrique ou sulfurique, un peu étendue, faiblement acide et ne renfermant pas d'acide azotique. La liqueur est placée dans une capsule de porcelaine et chauffée à 50 ou 60 degrés. On y plonge une lame de fer parfaitement décapée et un peu épaisse; la précipitation du cuivre commence immédiatement, elle est terminée dans un temps assez court, alors même qu'on laisse la lame de fer à la même place : le cuivre précipité se détache en grande partie de la lame de fer, au moins lorsque la liqueur est assez acide pour qu'il y ait en même temps dégagement d'hydrogène.

Il est assez difficile de reconnaître à quel moment tout le cuivre est précipité, le sulfate de fer qui se produit donnant à la liqueur une coloration dont l'intensité augmente rapidement. On ne peut suivre le progrès de la précipitation que par le volume du dépôt métallique, ou bien en plongeant de temps en temps dans la liqueur acide une lame de fer de très-petites dimensions : il ne reste plus de cuivre dans la liqueur acide lorsque cette lame ne se recouvre pas, en un temps très-court, de deux à trois minutes au plus, d'un dépôt rougeâtre de cuivre métallique. A ce moment, on retire la lame après l'avoir frottée, dans la capsule même, avec un pinceau très-dur : il faut que le frottement soit assez énergique pour séparer du fer le cuivre qui lui est adhérent.

On reçoit alors le cuivre précipité sur un filtre pesé d'avance; on lave, d'abord avec de l'eau faiblement acidulée, ensuite avec de l'eau pure; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau : l'augmentation de poids du filtre est attribuée au cuivre métallique.

Observations. — Le nombre qu'on obtient ainsi est quelquefois fort exact, mais souvent il donne pour le cuivre une détermination peu rigoureuse : on peut aisément se rendre compte de l'irrégularité de ce mode de dosage, en examinant les réactions qui ont lieu pendant les diverses périodes de l'opération.

Pendant la précipitation, le cuivre se dépose à l'état métallique, sous forme d'une poudre plus ou moins fine; il est accompagné de sous-sel de peroxyde de fer, et il adhère lui-même partiellement à la lame de fer, toutes les fois que la liqueur est trop peu acide et qu'elle reste exposée un peu longtemps au contact de l'air. Il est très-facile d'éviter le dépôt de sous-sel de peroxyde de fer et la forte adhérence du cuivre à la lame métallique, en

Digitized by Google

rendant la liqueur suffisamment acide; mais dans ce cas d'une liqueur franchement acide, le dégagement d'hydrogène est assez rapide, la lame de fer est attaquée très-profondément; on en détache des écailles de fer métallique, lorsqu'on la frotte avec un pinceau pour en séparer la totalité du cuivre. La présence d'un peu de fer métallique dans le dépôt de cuivre est inévitable; on parvient seulement, lorsqu'on possède une longue habitude de ce genre d'opérations, à ne laisser avec le cuivre que très-peu de fer, et du fer en très-minces écailles.

Le dépôt métallique est jeté sur un filtre et lavé avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique : ce lavage doit être prolongé jusqu'à dissolution totale du fer; on ne doit laver à l'eau pure qu'après avoir dissous tout le fer par l'action de l'eau acidulée.

Le cuivre très-divisé, imprégné d'acide, s'oxyde au contact de l'air avec la plus grande rapidité : une partie de l'oxyde se dissout pendant le lavage à l'eau acidulée; une autre portion du cuivre s'oxyde encore pendant le lavage à l'eau pure et pendant la dessiccation.

Le filtre desséché, au moment où il est porté sur la balance, ne contient donc pas la totalité du cuivre; il renferme certainement une partie du cuivre à l'état d'oxyde, ou même à l'état de protochlorure. Il y a donc forcément, dans le procédé que nous avons décrit, deux causes d'erreurs de signes contraires. L'exactitude de la détermination ne peut résulter que d'une compensation entre la perte de cuivre et l'augmentation de poids qui est due à l'oxygène et au chlore combinés avec le cuivre.

Quelques chimistes parviennent à obtenir assez régulièrement cette compensation; mais, en général, il faut avoir peu de confiance dans un procédé qui n'offre pas, comme garantie de l'exactitude du nombre obtenu, la pureté du métal ou du composé qui est pesé. Il est très-facile de transformer le cuivre en sulfure Cu^2S; mais alors le poids obtenu est certainement trop faible, puisqu'on ne dose exactement que la portion du cuivre qui n'a pas été dissoute pendant les lavages à l'eau acidulée.

Lorsqu'on opère sur des minerais pour lesquels on cherche à obtenir seulement la teneur approchée, il est convenable de ne pas se borner à la pesée du cuivre précipité, desséché à 100 degrés : on doit faire fondre ce cuivre dans un creuset de terre avec

Digitized by Google

un peu de carbonate de soude et de charbon : on obtient ainsi le métal sous forme de culot.

Lame de zinc.

Les mêmes observations s'appliquent à la précipitation du cuivre par une lame de zinc : il est impossible d'obtenir une détermination rigoureuse en pesant le cuivre desséché à 100 degrés. Cependant le cuivre se détache plus facilement de la lame de zinc, et, par suite, il n'est pas utile de prolonger beaucoup le lavage du dépôt avec de l'eau acidulée. On peut donc arriver à ne dissoudre qu'une proportion assez faible du cuivre précipité : en transformant en sulfure Cu^2S le cuivre bien lavé et desséché à 100 degrés, on obtient pour le cuivre un dosage moins inexact que dans le cas de l'emploi d'une lame de fer. Le poids du sulfure de cuivre permet quelquefois d'obtenir une approximation suffisante.

On opère la transformation du cuivre métallique en sulfure en traitant le cuivre à peu près comme nous l'avons indiqué pour le précipité de sulfocyanure de cuivre : après avoir séparé le dépôt du papier et brûlé ce dernier, on mélange aussi intimement que possible les cendres et le cuivre avec leur volume de soufre pulvérisé ; on chauffe le mélange très-lentement jusqu'au rouge sombre dans un creuset de porcelaine, taré ou pesé d'avance ; on pèse le creuset après refroidissement. Pendant la calcination et le refroidissement, le creuset doit être soustrait au contact de l'air.

Evaluation par liqueur titrée. — Dans un certain nombre de cas particuliers on peut évaluer très-rapidement et fort exactement le cuivre contenu dans une liqueur ammoniacale, en mesurant le volume d'une dissolution titrée de sulfure de sodium, qui doit être versée pour précipiter complétement le cuivre. Cette méthode d'évaluation donne des résultats très-exacts lorsqu'on sait d'avance quelle est approximativement la teneur en cuivre de la substance minérale qui est soumise à l'analyse : dans ce cas on connaît à très-peu près la quantité de cuivre qui est contenue dans la liqueur ammoniacale, sur laquelle on doit faire agir la dissolution titrée du sulfure alcalin.

On doit faire deux séries d'opérations, l'une pour fixer le titre de la dissolution de sulfure de sodium, l'autre pour déterminer la quantité de cuivre contenue dans la liqueur ammoniacale.

Digitized by Google

Liqueur titrée. — On dissout du sulfure de sodium dans l'eau; la dissolution doit être plus ou moins étendue, suivant qu'elle doit servir à déterminer un poids plus ou moins faible de cuivre : il est inutile de donner des chiffres à ce sujet. Lorsqu'on a l'habitude d'employer cette méthode, on sait parfaitement quel degré de concentration il convient de donner à la dissolution. On la renferme dans un flacon à l'émeri; elle se conserve assez longtemps sans altération, pourvu qu'on ait l'attention de maintenir le flacon constamment bouché.

On dissout dans l'acide azotique un poids de cuivre pur égal à celui qu'on présume exister dans la liqueur ammoniacale proposée : on opère dans un ballon de capacité assez petite, d'un demi-litre environ. Lorsque le cuivre est dissous, on chauffe doucement pour chasser les vapeurs rutilantes; on étend d'un peu d'eau froide, et on ajoute peu à peu de l'ammoniaque en assez grand excès : le ballon ne doit pas être rempli jusqu'à la moitié de sa hauteur par la liqueur ammoniacale.

On place le ballon sur un support, au-dessus d'une lampe à alcool : lorsque le liquide est en pleine ébullition, on verse peu à peu la dissolution de sulfure de sodium, dont on a rempli une burette graduée; il se produit un précipité brun, un peu gélatineux; on cesse de verser la dissolution de sulfure lorsque la liqueur ammoniacale paraît être presque décolorée.

Une partie du précipité est projetée contre les parois du ballon au-dessus du liquide; il importe de laver les parois, et en même temps de restituer à la liqueur l'ammoniaque qui a été volatilisée. Dès qu'on a cessé de verser la dissolution de sulfure, on écarte la lampe, et on fait couler sur toute l'étendue des parois du ballon de l'ammoniaque assez concentrée (l'ammoniaque pure, telle que la livrent les fabricants de produits chimiques, étendue de son volume d'eau). Le précipité qui a été produit ne tarde pas à se déposer assez nettement pour qu'on puisse distinguer la coloration bleue de la liqueur ammoniacale. On remet la lampe sous le ballon, on fait chauffer le liquide à l'ébullition, pendant deux ou trois minutes, on verse une nouvelle quantité de la dissolution de sulfure de sodium, en ayant soin de l'employer en quantité trop faible pour achever la précipitation.

On continue ainsi jusqu'à ce que la liqueur ammoniacale n'ait plus qu'une coloration bleue extrêmement faible; on lit alors sur

Digitized by Google

l'échelle de la burette la division à laquelle correspond le niveau du liquide. On fait chauffer la liqueur ammoniacale à l'ébullition; on verse quelques gouttes seulement de la dissolution de sulfure de sodium; on lave les parois du ballon avec l'ammoniaque et on écarte la lampe, afin que le précipité puisse se rassembler : on lit de nouveau sur l'échelle de la burette le degré auquel répond le niveau du liquide. On observe la liqueur en plaçant une feuille de papier blanc en avant du ballon : si la coloration bleue est encore perceptible, on fait de nouveau chauffer à l'ébullition, et on verse deux ou trois gouttes de la dissolution de sulfure alcalin.

En procédant ainsi, on parvient à s'arrêter au moment précis où une dernière goutte de la dissolution achève la décoloration de la liqueur ammoniacale et la précipitation du cuivre. L'observation de l'échelle de la burette indique alors très-exactement le volume V de la dissolution de sulfure de sodium qu'il a fallu employer pour précipiter le poids p de cuivre, contenu dans la liqueur ammoniacale.

L'opération est un peu délicate; cependant on acquiert assez facilement l'habileté nécessaire pour la conduire à bonne fin en un temps très-court. En répétant plusieurs fois l'expérience *sur le même poids de cuivre*, en opérant dans des conditions rigoureusement identiques, sur des volumes égaux de liqueurs ammoniacales, dans le même temps, en chauffant au même degré de chaleur, on trouve toujours le même volume V, ou des volumes qui en diffèrent de fractions tout à fait négligeables.

Détermination du cuivre. — On fait passer la liqueur ammoniacale proposée dans un ballon tout à fait pareil à celui qui a été employé pour la fixation du titre de la dissolution, et en opérant exactement de la même manière, dans les mêmes conditions de température, de volume du liquide et de temps, on détermine le le volume V′ de la dissolution titrée qu'il faut verser pour produire la décoloration complète de la liqueur ammoniacale : la quantité de cuivre que contient cette liqueur est égale à $p\,\frac{V'}{V}$.

Observations. — La détermination du cuivre est très-exacte lorsqu'on parvient à opérer dans les mêmes conditions pour le titrage de la dissolution du sulfure alcalin et pour la précipitation du cuivre de la liqueur ammoniacale, et lorsque les deux volumes,

Digitized by Google

V′ et V, sont très-peu différents. Le nombre obtenu est au contraire peu exact lorsque les deux opérations sont faites sur des volumes inégaux de liqueurs ammoniacales, ou bien lorsque les opérations exigent des temps différents, lorsque les volumes V et V′ diffèrent notablement l'un de l'autre.

Il est facile de se rendre compte de l'irrégularité des résultats qu'on obtient lorsqu'on n'opère pas toujours dans des conditions identiques. La dissolution de sulfure de sodium contient certainement différents sels de soude ; la composition du précipité qui se produit dans la liqueur ammoniacale varie entre des limites assez étendues avec le degré de concentration de la liqueur, avec la température, avec le temps pendant lequel on chauffe à l'ébullition. La fraction du précipité qui est projetée contre les parois, chaque fois que la liqueur ammoniacale est portée à l'ébullition, s'altère en partie, bien qu'on ait l'attention de la faire retomber très-promptement dans la liqueur, en lavant les parois avec de l'ammoniaque : l'altération de cette fraction du précipité est nécessairement très-variable avec la rapidité de l'opération, avec la température, la proportion d'ammoniaque, etc. L'identité rigoureuse de la conduite des deux opérations est donc une condition absolue pour l'exactitude des résultats.

Lorsqu'on opère sur des liqueurs d'un volume un peu grand, l'ébullition de la liqueur ammoniacale donne presque toujours lieu à des soubresauts très-violents ; souvent même une partie des matières contenues dans le ballon est projetée à une grande hauteur, et peut blesser gravement l'opérateur ; il faut alors recommencer l'expérience, en obtenant une liqueur ammoniacale d'un volume plus petit.

Ce procédé d'évaluation a été appliqué à la détermination rapide et très-exacte du cuivre contenu dans divers alliages, qui doivent être à peu près à la même teneur en cuivre ; dans ce cas, comme dans les cas analogues, le procédé permet de fixer en très-peu de temps les teneurs exactes d'un grand nombre d'échantillons, tandis que les méthodes de dosages précédemment exposées exigeraient un temps beaucoup plus long, et ne donneraient pas une exactitude aussi grande.

Cette observation nous conduit à examiner quelle influence peuvent avoir dans les opérations les divers métaux qui accompagnent le plus ordinairement le cuivre. Supposons, pour fixer les

Digitized by Google

idées, qu'il s'agisse d'alliages métalliques : les métaux qui entrent le plus fréquemment dans les alliages industriels[1] sont le zinc, l'étain, le plomb et le nickel.

On fixe ordinairement le titre de la dissolution de sulfure de sodium en opérant sur 1 gramme de cuivre pur; pour chaque alliage on prend un poids a tel qu'il renferme environ 1 gramme de cuivre. On attaque par l'acide azotique, on rend la liqueur ammoniacale, et on verse la dissolution titrée de sulfure de sodium, sans séparer par filtration les oxydes de plomb et d'étain, qui restent indissous par l'ammoniaque. En procédant ainsi, on peut très-souvent arriver à précipiter le cuivre seulement, et à obtenir pour ce métal une approximation suffisante; mais on aperçoit presque toujours moins nettement la fin de la précipitation, et chacun des métaux que nous avons cités exerce une influence spéciale sur la marche de l'opération.

Influence du zinc. — Lorsque l'alliage proposé contient seulement zinc et cuivre, les deux métaux sont dissous en entier par l'acide azotique et par l'ammoniaque : à chaque addition de sulfure de sodium, on voit se former un précipité complexe, dans lequel on distingue aisément une partie brune, contenant les composés du cuivre, et une partie blanche, qui est du sulfure de zinc. Tant que le cuivre n'est pas entièrement précipité, la partie blanche se dissout lorsque la liqueur ammoniacale est de nouveau portée à l'ébullition.

On arrive donc à la décoloration de la liqueur, c'est-à-dire à la précipitation totale du cuivre, en retenant tout le zinc en dissolution. Si l'on verse alors quelques gouttes de sulfure de sodium dans la liqueur ammoniacale incolore, il se produit un précipité parfaitement blanc de sulfure de zinc. On peut donc, même en présence du zinc, évaluer très-exactement le cuivre en se servant d'une dissolution titrée de sulfure de sodium; de plus, l'emploi de cette méthode permet de faire la séparation très-nette des deux métaux.

Influence du plomb. — Pour un alliage contenant du plomb, du zinc et du cuivre, on peut encore arriver à l'évaluation exacte de ce dernier métal, en prenant quelques précautions

[1] Nous ne considérons ici que les alliages usuels; le procédé dont nous parlons ne peut pas s'appliquer aux alliages du cuivre avec l'or et avec l'argent.

Digitized by Google

spéciales. Les trois métaux sont dissous par l'acide azotique; mais l'ammoniaque précipite à peu près complétement le plomb à l'état d'hydrate de protoxyde : cet hydrate est très-lourd et se rassemble assez nettement au fond du ballon; il n'est pas transformé en sulfure si on a soin de ne verser la dissolution titrée qu'après avoir retiré la lampe et laissé l'ébullition de la liqueur se calmer. Tant que la liqueur n'est pas complétement décolorée, et même tant que le zinc n'est pas entièrement précipité à l'état de sulfure, l'hydrate de plomb reste sans altération mélangé avec les deux précipités qui contiennent le cuivre et le zinc. La seule partie du plomb qui passe à l'état de sulfure est celle qui est dissoute par l'ammoniaque : cette quantité est très-faible et ne peut influer que d'une manière peu appréciable sur le volume de la dissolution titrée qu'il faut verser pour produire la décoloration complète de la liqueur ammoniacale.

L'évaluation du cuivre est donc encore suffisamment exacte; mais il est essentiel de prendre la même précaution pour la fixation du titre de la dissolution du sulfure alcalin, de ne verser le sulfure de sodium dans la liqueur ammoniacale qu'après avoir laissé l'ébullition se calmer complétement.

Influence de l'étain. — Considérons d'abord un alliage contenant seulement du cuivre et de l'étain. L'acide azotique dissout à peu près entièrement le cuivre; mais, sous l'action de cet acide, l'étain passe à l'état de bioxyde insoluble, retenant en combinaison une petite quantité d'oxyde de cuivre. De plus, l'oxyde d'étain ne se dépose pas très-promptement : la liqueur acide reste longtemps louche. L'ammoniaque en excès dissout assez bien tout le cuivre et laisse l'oxyde d'étain insoluble; mais cet oxyde reste encore en suspension dans la liqueur ammoniacale : il n'est que partiellement transformé en sulfure par l'action du sulfure de sodium; mais il s'oppose au dépôt rapide du précipité cuivreux. Il est très-difficile de distinguer à quel moment précis la liqueur ammoniacale a perdu sa coloration : l'évaluation du cuivre est un peu incertaine.

Il importe d'observer que l'incertitude ne provient pas de la sulfuration partielle de l'oxyde d'étain : les alliages de cuivre et d'étain contiennent généralement une proportion assez faible de ce dernier métal; une fraction seulement de l'oxyde d'étain est transformée en sulfure; il ne peut en résulter, pour l'évaluation

Digitized by Google

du cuivre, qu'une erreur à peine appréciable : l'incertitude résulte principalement de l'état *trouble* persistant de la liqueur ammoniacale : on est toujours exposé à verser un volume trop fort de la dissolution titrée.

Lorsque l'alliage proposé renferme en même temps du plomb, de l'étain et du cuivre, l'oxyde d'étain se trouve en suspension dans la liqueur ammoniacale, partiellement ou en totalité, à l'état de combinaison avec l'oxyde de plomb. Si la proportion du plomb est suffisante, le stannate de plomb se dépose assez nettement, et on arrive plus facilement à déterminer le cuivre avec une approximation suffisante. Il faut alors opérer avec les précautions que nous avons indiquées précédemment, en signalant l'influence du plomb sur l'emploi de la dissolution titrée de sulfure de sodium. L'évaluation du cuivre n'est cependant jamais aussi rigoureuse que dans le cas d'un alliage de cuivre et de zinc; il est impossible d'éviter tout à fait les sulfurations partielles du plomb et de l'étain : on doit trouver une proportion de cuivre un peu trop forte.

Influence du nickel. — Il est très-difficile d'évaluer approximativement le cuivre lorsque l'alliage proposé renferme une certaine quantité de nickel. L'oxyde de ce métal se dissout dans l'ammoniaque avec l'oxyde de cuivre. Par l'action du sulfure alcalin, le cuivre est précipité en totalité avant le nickel; mais l'oxyde de ce dernier métal, dissous dans l'ammoniaque, donne à la liqueur une coloration bleue, qui empêche de reconnaître le moment précis où la précipitation du cuivre est complète.

On est averti qu'il ne reste plus d'oxyde de cuivre dissous par le caractère suivant : tant que le cuivre est précipité par le sulfure de sodium, la liqueur ammoniacale s'éclaircit rapidement lorsqu'on écarte la lampe à alcool, après deux ou trois minutes d'ébullition ; au contraire, quand la précipitation du nickel a commencé, le sulfure de nickel reste longtemps en suspension. Ce caractère est peu sensible, et on évalue toujours un peu trop haut le volume de la dissolution titrée qu'il faut verser pour précipiter complétement le cuivre.

Minerais et scories. — On a cherché à employer la méthode dont nous venons de parler pour déterminer rapidement la teneur en cuivre des minerais et des produits d'art divers, notamment des scories riches ou pauvres; dans certains cas particuliers, on

Digitized by Google

a obtenu de très-bons résultats. Cette méthode d'évaluation peut être appliquée toutes les fois qu'on doit examiner un assez grand nombre d'échantillons de scories, de minerais, etc., ayant à peu près la même composition et la même teneur en cuivre.

Le poids de matière cuivreuse sur lequel on doit opérer dépend de plusieurs circonstances, parmi lesquelles nous citerons seulement l'irrégularité plus ou moins grande de la teneur en cuivre, les difficultés qu'on éprouve et le nombre des opérations qu'il faut faire pour obtenir la totalité du cuivre en dissolution dans l'ammoniaque : il est essentiel que le volume de cette liqueur ammoniacale ne soit pas supérieur à un demi-litre.

On sait, en général, approximativement, soit d'après l'aspect des minerais, soit d'après des expériences préalables, quel poids p de cuivre se trouve contenu dans la liqueur ammoniacale. C'est ce poids p de cuivre pur qui doit être employé pour fixer le titre de la dissolution de sulfure alcalin : cette dissolution doit être d'autant plus étendue que les échantillons proposés sont plus pauvres en cuivre. Avec ces précautions, l'évaluation du cuivre contenu dans les liqueurs ammoniacales est faite rapidement et avec exactitude.

Les erreurs qui sont commises dans la détermination des teneurs en cuivre des échantillons proposés proviennent à peu près exclusivement des pertes qui sont faites dans les opérations pour ainsi dire préliminaires. Pour les minerais et pour les scories, on perd certainement une proportion de cuivre assez variable dans les réactions à la suite desquelles on obtient les liqueurs ammoniacales.

Lorsqu'il s'agit d'un échantillon isolé, ou de minerais de teneurs très-différentes, on est obligé très-fréquemment de recommencer les opérations, et la méthode perd alors son principal avantage, la rapidité de l'application.

Supposons, en effet, qu'on opère sur un échantillon dont la teneur en cuivre ne soit pas connue ; on dissout dans l'acide azotique ou dans l'eau régale ; on fait toutes les opérations nécessaires pour obtenir le cuivre dans une liqueur ammoniacale, et on cherche à réduire cette liqueur à un volume assez petit. On estime le poids a de cuivre que renferme cette liqueur, d'après sa coloration ou bien d'après l'aspect de l'échantillon lui-même. On fixe le titre d'une dissolution de sulfure de sodium, en opé-

Digitized by Google

rant sur le poids a de cuivre pur. On emploie cette dissolution titrée pour évaluer le cuivre contenu dans la liqueur ammoniacale.

Lorsque le nombre auquel on arrive par l'expérience diffère très-peu du poids présumé a, on peut considérer l'évaluation comme suffisamment exacte. Si, au contraire, la différence est notable, ce qui a lieu très-fréquemment, on ne doit avoir aucune confiance dans le résultat; il faut recommencer les opérations sur la matière proposée, afin d'obtenir une nouvelle liqueur ammoniacale : on doit titrer de nouveau la dissolution du sulfure de sodium, en opérant sur le poids a' de cuivre pur, qui a été donné par la première série d'expériences pour la teneur en cuivre de la première liqueur ammoniacale : on procède enfin à l'évaluation du cuivre contenu dans la seconde liqueur. On arrive, en général, à un nombre très-peu différent de a', et l'évaluation peut alors être considérée comme exacte.

Dans le cas d'une divergence trop grande, il faudrait encore recommencer les opérations.

On voit donc qu'il est ordinairement bien plus simple de peser le cuivre à l'état de sulfure, en le précipitant par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque dans une liqueur chlorhydrique. En tout cas, la pesée du sulfure donne un nombre beaucoup plus certain pour la teneur en cuivre de l'échantillon proposé, et les opérations sont presque toujours plus simples et moins longues.

Colorimétrie. — Les dissolutions ammoniacales contenant de l'oxyde de cuivre présentent une coloration plus ou moins intense, suivant la proportion de cuivre qu'elles renferment. La coloration est certainement influencée par la nature et par la proportion des sels divers que peuvent contenir les dissolutions; mais cette influence est généralement assez faible. Lorsqu'on compare deux liqueurs ammoniacales de même volume, renfermant la même quantité d'oxyde de cuivre, on observe la même intensité de la coloration bleue, toutes les fois du moins que ces liqueurs ne diffèrent pas trop l'une de l'autre par la nature et par les proportions des sels dissous [1].

[1] Il est bien entendu que ces deux liqueurs ne contiennent pas des oxydes de nickel et de cobalt, car ces oxydes influent très-notablement sur l'intensité et sur la teinte de la coloration bleue.

Digitized by Google

Lorsque les deux liqueurs, contenant des quantités égales de cuivre, ont des volumes différents, la plus étendue présente une coloration plus faible. De deux liqueurs de même volume, renfermant des quantités inégales d'oxyde de cuivre, celle qui contient la quantité la moins grande de l'oxyde métallique, présente une coloration moins intense. La différence ou l'inégalité de coloration bleue est facilement appréciable lorsque les liqueurs sont peu colorées, c'est-à-dire lorsqu'elles renferment une proportion très-faible d'oxyde de cuivre : l'appréciation devient difficile, ou même tout à fait impossible, lorsque les liqueurs sont fortement colorées.

Diverses méthodes ont été proposées pour l'évaluation du cuivre d'après la coloration des liqueurs ammoniacales : nous décrirons seulement deux de ces méthodes : l'une d'elles est applicable aux scories pauvres, et en général à toutes les substances minérales qui ne contiennent qu'une très-faible proportion de cuivre ; l'autre peut servir pour des minerais et pour des produits d'art d'une teneur assez élevée.

Première méthode. — Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse d'une scorie pauvre : on opère sur un poids variable avec la proportion de cuivre qu'on suppose exister dans la scorie, par exemple sur 3 ou 4 grammes lorsque cette teneur présumée doit être inférieure à 1/2 pour 100.

On traite la scorie comme nous l'indiquerons bientôt, de manière à obtenir la totalité du cuivre dans une liqueur ammoniacale : on concentre cette liqueur, qui est presque toujours trop étendue pour que sa coloration soit facilement comparable ; on l'introduit dans un flacon cylindrique à col étroit, d'une capacité d'environ un demi-litre, d'une forme analogue à celle qui est ordinairement adoptée pour les flacons à réactifs. Le flacon doit être entièrement rempli par la liqueur.

D'un autre côté, on prépare un certain nombre de liqueurs ammoniacales, contenant des quantités connues de cuivre pur, $0^{g},001$; $0^{g},005$; $0^{g},010$; $0^{g},015$, etc., remplissant également des flacons de même forme et de mêmes dimensions que le premier : il est convenable d'introduire dans ces liqueurs ammoniacales les sels qui doivent se trouver dans les liqueurs provenant de l'échantillon proposé. On range ces flacons, que nous désignerons

Digitized by Google

sous le nom de *flacons types*, sur une table recouverte d'une feuille de papier blanc, placée devant une fenêtre qui éclaire également tous les flacons : on distingue alors aisément les différences de coloration que présentent les liqueurs ; l'intensité de coloration va en augmentant depuis le premier jusqu'au dernier.

En comparant à cette série de flacons types celui qui renferme la liqueur ammoniacale provenant de la scorie, on reconnaît presque immédiatement en quel point il faut le placer pour que la coloration de la liqueur soit intermédiaire entre celles de deux flacons types consécutifs. Soit a et $a + 0^g,005$ les quantités de cuivre contenues dans ces deux flacons, le poids de la scorie sur lequel on a opéré renferme approximativement $a + 0^g,0025$ de cuivre.

On peut même très-fréquemment obtenir une approximation plus grande, car souvent il est possible de reconnaître que la liqueur ammoniacale, provenant de la scorie, se rapproche davantage par sa coloration de l'un ou de l'autre des deux flacons types, et, dans ce cas, au lieu de prendre la teneur moyenne en cuivre, $a + 0^g,0025$, on adopte $a + 0^g,001$ ou bien $a + 0^g,004$. La limite de l'erreur qui peut être commise dans cette estimation des couleurs est certainement inférieure à $0^g,002$. L'erreur est par suite beaucoup plus faible que les pertes qui peuvent être faites dans les opérations assez longues à la suite desquelles on obtient la liqueur ammoniacale.

Lorsque les flacons sont bouchés avec les soins convenables, les liqueurs conservent leur coloration pendant des années ; il suffit donc de préparer une fois pour toutes dans chaque laboratoire une série de flacons types ; on a ainsi toujours sous la main le moyen d'évaluer très-rapidement, et avec une grande exactitude, de petites quantités de cuivre contenues dans des liqueurs ammoniacales.

Nous avons conseillé de se servir de flacons de un demi-litre de capacité, et de prendre $0^g,005$ comme différence constante entre les poids de cuivre pur que renferment les flacons types consécutifs. Ces nombres n'ont rien d'absolu ; chaque opérateur doit déterminer par des expériences préalables quelle dimension des flacons, quelle différence constante dans les poids de cuivre, conviennent le mieux à la sensibilité de sa vue, à

Digitized by Google

ses habitudes analytiques, à l'éclairage de son laboratoire et à la teneur en cuivre des échantillons qu'il s'agit d'examiner.

Ainsi, pour la détermination du cuivre contenu dans des scories très-pauvres, quelques chimistes, opérant sur 1 gramme seulement de chaque échantillon, se sont servis de flacons de un quart de litre, ils ont adopté $0^{g},002$ ou $0^{g},0025$ pour la différence constante entre les poids de cuivre. D'autres chimistes, pour résoudre des questions analogues, préfèrent opérer sur 5 grammes de matière : ils emploient des flacons d'un litre, contenant des poids de cuivre croissant en progression arithmétique dont la raison est de $0^{g},010$.

Il est bon de préparer plusieurs séries de flacons types, de dimensions différentes, renfermant des poids de cuivre croissant dans des progressions diverses, dont les raisons sont $0^{g},002$, $0^{g},005$, $0^{g},010$, suivant les dimensions des flacons. On emploie l'une ou l'autre de ces séries suivant la nature et la teneur en cuivre des échantillons. En général, lorsqu'il faut déterminer dans les échantillons proposés des quantités de cuivre inférieures à $0^{g},010$, il vaut mieux se servir de flacons types d'un quart de litre, et adopter $0^{g},002$ pour la raison de la progression ; quand il s'agit d'évaluer des quantités de cuivre un peu plus fortes, de plusieurs centigrammes par exemple, il convient de prendre des flacons d'un demi-litre ou d'un litre, et on est obligé d'adopter $0^{g},005$ ou même $0^{g},010$ pour la raison de la progression.

Observations. — La méthode dont nous venons de parler permet d'obtenir rapidement, et avec une exactitude très-grande, l'évaluation de faibles quantités de cuivre : elle est applicable à des matières minérales tellement pauvres en cuivre, qu'il serait tout à fait impossible d'arriver à une approximation douteuse en pesant ce métal à l'état de sulfure, c'est-à-dire en cherchant à faire le *dosage* du cuivre.

Il est difficile d'appliquer le même procédé à des matières minérales un peu riches, car la coloration des liqueurs ammoniacales est tellement intense, lorsqu'elles contiennent une proportion un peu grande de cuivre, qu'il est impossible de distinguer les différences de teintes qui correspondent à 1 centigramme de cuivre. On serait obligé de prendre pour les flacons types des vases de dimensions trop incommodes : de plus, on n'obtiendrait pas une évaluation approchée, comparable pour l'exactitude à celle que peut donner la pesée du sulfure de cuivre.

Digitized by Google

Il est très-utile de chercher à se rendre compte du degré d'exactitude que les divers procédés permettent d'obtenir. Lorsque la matière minérale proposée contient plusieurs centièmes de son poids de cuivre, on est conduit, en opérant sur 5 ou même sur 10 grammes de cette matière, à précipiter le cuivre dans une liqueur chlorhydrique qui renferme au moins $0^g,20$ de métal. En pesant le sulfure de cuivre, après avoir employé l'hydrogène sulfuré ou le sulfocyanhydrate d'ammoniaque pour la précipitation, on obtient à peu près dans tous les cas le poids du métal avec une erreur inférieure à $0^g,005$: souvent même il est possible d'arriver à une exactitude plus grande.

En comparant cette erreur possible de $0^g,005$ à la quantité de cuivre qu'il s'agit de doser, et qui est supérieure à $0^g,200$, on voit que le rapport est de $\frac{25}{1000}$, ou même beaucoup plus petit lorsque la quantité de cuivre est plus grande que $0^g,200$. Plus la matière proposée est riche, plus grande est l'approximation qu'il est possible d'obtenir par la pesée du sulfure.

Lorsque la matière proposée est très-pauvre en cuivre, par exemple quand, en opérant sur 10 grammes de matière, on arrive à une liqueur chlorhydrique contenant seulement $0^g,050$ de cuivre, il est bien plus difficile d'obtenir par la pesée du sulfure un poids aussi exact que dans le cas des matières riches : le poids obtenu pour le sulfure de cuivre n'est certainement pas exact à $0^g,005$ près. En admettant même que l'erreur commise soit aussi faible, le rapport de l'erreur probable à la quantité de cuivre est au moins égal à $\frac{100}{1000}$. Le résultat du dosage n'est pas exact à 10 pour 100 près.

Lorsqu'on applique la méthode colorimétrique à une matière très-pauvre, on arrive à une liqueur ammoniacale contenant moins de $0^g,020$ de cuivre[1] : on peut employer pour l'évaluation une série de flacons types contenant des poids connus décroissant suivant une progression dont la raison est $0^g,002$. L'évaluation du cuivre est faite à $0^g,001$ près. Le rapport de l'erreur au

[1] Nous ne considérons pas les pertes qui sont faites dans les opérations qui conduisent à cette liqueur ammoniacale; ces pertes ont certainement une grande influence sur l'exactitude de l'évaluation, mais elles sont indépendantes de la méthode colorimétrique.

Digitized by Google

poids du cuivre qu'il s'agit d'évaluer est de $\frac{1}{20}$; l'évaluation du métal est faite à 5 pour 100 près.

Pour des matières moins pauvres, l'approximation est aussi grande. Par exemple, lorsque la liqueur ammoniacale renferme $0^g,100$ de cuivre, on doit se servir de flacons types contenant des poids de cuivre différant les uns des autres de $0^g,010$: l'évaluation du métal est faite avec une erreur inférieure à $0^g,005$, c'est-à-dire à 5 pour 100 près.

Quand, au contraire, la liqueur ammoniacale contient $0^g,200$ de cuivre, on doit adopter pour les poids de cuivre des flacons types une différence de $0^g,030$ au moins; on parvient encore à placer le flacon qui renferme la liqueur ammoniacale, provenant de la matière proposée, entre deux des flacons types, dont les liqueurs offrent une coloration plus forte pour l'un, plus faible pour l'autre; mais l'approximation n'est pas égale à la moitié de la différence des poids de cuivre contenus dans ces flacons; elle est tout au plus inférieure à $0^g,020$.

L'erreur commise dans l'évaluation peut donc s'élever à 10 pour 100. L'erreur serait encore plus forte pour des matières plus riches.

Seconde méthode. — On peut évaluer assez exactement des quantités de cuivre un peu fortes, par la coloration donnée à une liqueur ammoniacale, en suivant une marche tout à fait différente de celle que nous venons d'exposer. On cherche à estimer quel volume il faut donner à la liqueur pour que sa coloration soit rigoureusement la même que celle d'une autre liqueur qui renferme un poids connu de cuivre.

On effectue sur un poids a de la matière proposée les opérations nécessaires pour obtenir la totalité du cuivre en dissolution dans l'ammoniaque : on introduit la liqueur dans un long tube de verre blanc, fermé par un bout. Le tube doit être parfaitement calibré, et d'un diamètre intérieur de $0^m,025$ à $0^m,030$. Il est presque toujours facile d'apprécier approximativement la teneur en cuivre de la matière proposée : on sait donc à peu près quel est le poids c de cuivre que renferme la liqueur ammoniacale.

On dissout dans l'acide azotique un poids c de cuivre pur; on ajoute ensuite de l'eau, de l'ammoniaque en excès, et les sels

Digitized by Google

solubles que contient la liqueur ammoniacale. On met cette seconde liqueur dans un tube tout à fait pareil au premier, et surtout du même diamètre intérieur. On dispose les deux tubes verticalement l'un à côté de l'autre dans un endroit bien éclairé. On ajoute de l'eau ammoniacale à celle des deux liqueurs qui paraît avoir la coloration la plus intense, jusqu'au moment où la coloration est la même dans les deux tubes. On mesure alors aussi exactement que possible les hauteurs H et H′ des liqueurs dans les deux tubes.

Les quantités de cuivre contenues sont proportionnelles aux volumes des deux liqueurs, qui, renfermant à très-peu près les mêmes sels, ont des colorations identiques : les volumes sont proportionnels aux hauteurs H et H′, lorsque les deux tubes sont parfaitement calibrés, et lorsqu'ils ont rigoureusement le même diamètre. En désignant par x le poids de cuivre contenu dans la première liqueur ammoniacale, on a pour sa valeur :

$$x = c\frac{H}{H'}.$$

Les deux hauteurs ne diffèrent pas beaucoup l'une de l'autre, lorsque l'appréciation de la teneur en cuivre de la matière proposée a été faite avec une certaine approximation : le rapport $\frac{H}{H'}$ est assez voisin de l'unité ; le degré d'exactitude qu'il est permis d'espérer dépend donc principalement de l'opérateur lui-même, de la netteté avec laquelle il apprécie le moment où les colorations sont rigoureusement égales dans les deux tubes.

Observation. — On n'obtient pas une approximation plus grande en choisissant le poids c de cuivre, de telle manière que H′ soit beaucoup plus grand que H. Il est très-difficile de se procurer des tubes bien calibrés, et de diamètres rigoureusement égaux ; la difficulté est bien plus grande pour des tubes un peu longs ; on est donc obligé de se servir de tubes relativement assez courts. De plus, la comparaison des colorations se fait très-imparfaitement quand les liqueurs occupent dans les deux tubes des hauteurs trop inégales.

Du reste, nous devons nous borner à l'exposé rapide du principe de la méthode ; elle ne présente aucun avantage réel sur la

Digitized by Google

précédente lorsqu'il s'agit de matières pauvres : pour des minerais et pour des produits d'art un peu riches en cuivre, nous conseillerons toujours de faire le dosage du métal en le pesant à l'état de sulfure.

Cas particulier.

Cuivre. — Nickel. — Cobalt. — Les détails que nous venons de donner pour le dosage et pour l'évaluation du cuivre nous dispensent d'insister, comme nous l'avons fait dans les chapitres précédents, sur les procédés de séparation. Nous devons présenter quelques observations sur un seul cas particulier, sur l'examen d'une liqueur chlorhydrique contenant du cuivre, du cobalt et du nickel. On peut procéder de deux manières différentes, et se servir soit de l'hydrogène sulfuré, soit du sulfocyanhydrate d'ammoniaque pour précipiter le cuivre seul.

Hydrogène sulfuré. — On fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur étendue, mais très-fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique : quand le gaz est en excès dans la liqueur, on bouche la fiole et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures. Si, après ce temps d'action, l'odeur d'hydrogène sulfuré est encore très-forte, on peut admettre que le cuivre est entièrement précipité à l'état de sulfure : le nickel et le cobalt sont, au moins en grande partie, dans la liqueur acide. Mais il n'est pas permis d'affirmer que le sulfure de cuivre n'a pas entraîné une fraction de ces métaux dans sa précipitation : on doit toujours traiter le précipité comme s'il renfermait certainement une proportion appréciable des sulfures de nickel et de cobalt.

On décante la liqueur acide, on la remplace par de l'acide chlorhydrique pur, en quantité telle que le liquide contenu dans la fiole contienne environ la moitié de son volume d'acide : on fait chauffer à l'ébullition pendant une heure ou deux, on étend d'eau, et on fait agir de nouveau l'hydrogène sulfuré pendant vingt-quatre heures. Il faut ensuite laver le sulfure de cuivre, par décantations, avec de l'eau pure, le recevoir sur un filtre, le sécher et le calciner à l'abri du contact de l'air. Le sulfure de cuivre, ainsi obtenu, ne retient pas ordinairement des traces sensibles de cobalt et de nickel : son poids donne pour le cuivre une approximation très-grande. On peut arriver à peu près au même degré d'exactitude que par la précipitation du cuivre dans une liqueur acide ne contenant pas d'autre métal.

Digitized by Google

Pour déterminer le cobalt et le nickel, on doit réunir toutes les liqueurs décantées, saturer l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré par l'ammoniaque, boucher les fioles et attendre que les sulfures métalliques soient déposés. Ce dépôt se fait assez nettement lorsque le cobalt est en proportion dominante; la liqueur claire qui surmonte les sulfures, est plus ou moins colorée par le sulfure de nickel qu'elle tient en dissolution. Du reste, le point important est de pouvoir vérifier, par la coloration de la liqueur, que l'hydrogène sulfuré était en proportion assez grande pour faire passer les deux métaux à l'état de sulfures. Dans ce cas, on peut continuer les opérations; dans le cas contraire, il faut faire arriver de nouveau de l'hydrogène sulfuré et ajouter un peu d'ammoniaque.

Le cobalt et le nickel étant à l'état de sulfures, déposés ou dissous, on verse peu à peu de l'acide acétique dans la liqueur ammoniacale, de manière à l'aciduler faiblement par cet acide. On chauffe très-doucement pour expulser une partie de l'hydrogène sulfuré; on laisse les deux sulfures se rassembler, on les lave par décantations. On calcine ensemble, à l'abri du contact de l'air, les sulfures de cobalt et de nickel; on pèse les deux sulfures, et on procède enfin à la séparation et aux dosages des deux métaux. La somme des poids des deux sulfures sert de vérification aux dosages.

Sulfocyanhydrate d'ammoniaque. — On fait arriver un courant d'acide sulfureux dans la liqueur chlorhydrique, préalablement chauffée à 60 degrés environ; on verse ensuite progressivement du sulfocyanhydrate d'ammoniaque, tant que ce réactif produit un précipité blanc. On lave le précipité par décantations; on le reçoit sur un filtre, on lave encore pendant quelque temps. Le cuivre seul est précipité, et le sulfocyanure est aisément débarrassé par les lavages des sels de cobalt et de nickel, dont il est imprégné au moment de sa formation. Le sulfocyanure est transformé en sulfure par calcination au rouge sombre avec du soufre, avec les précautions précédemment indiquées. La présence du cobalt et du nickel dans la liqueur acide ne complique pas notablement les opérations et n'exerce aucune influence sur l'exactitude du dosage du cuivre.

Les deux métaux, nickel et cobalt, se trouvent dans une liqueur assez étendue, contenant des acides chlorhydrique, sulfocyanhy-

Digitized by Google

drique, sulfureux, sulfurique, renfermant une certaine proportion d'ammoniaque. On chauffe la liqueur à l'ébullition pendant plusieurs heures, afin de chasser l'acide sulfureux et d'expulser ou de décomposer l'acide sulfocyanhydrique.

Il se forme un dépôt floconneux, qui ne contient ordinairement que du soufre, mais qui cependant est coloré en brun, et retient une petite quantité de sulfures métalliques lorsque la liqueur n'est pas très-acide. Il n'est pas utile de séparer ce précipité par filtration, alors même qu'on reconnaît à sa couleur qu'il ne renferme aucune trace de cobalt et de nickel. On sature les acides par l'ammoniaque, on acidule par l'acide acétique, et on précipite les deux métaux par l'hydrogène sulfuré. On pèse ensemble les deux sulfures, et on procède à la séparation et aux dosages du cobalt et du nickel. La somme des poids des sulfures sert de vérification aux dosages.

§ 3. — Minéraux et minerais.

Le cuivre forme un très-grand nombre d'espèces minérales; plusieurs d'entre elles se présentent en quantités considérables dans presque tous les pays du monde. Nous ne pouvons examiner ici que les espèces les plus importantes : le *cuivre natif;* le *cuivre oxydulé;* le *cuivre oxydé noir;* les *carbonates*, *bleu et vert;* les *silicates;* le *sulfure noir;* le *cuivre pyriteux;* les *cuivres panachés;* les sulfures complexes tels que les *cuivres gris*, la *bournonite;* les *phosphates* et les *arséniates* de cuivre. Les minéraux dont nous ne parlons pas, l'*oxychlorure*, le *séléniure*, l'*arséniure*, etc., sont très-rares; d'ailleurs, les procédés d'analyse qui leur sont applicables se déduisent aisément des explications que nous donnerons pour les minéraux plus abondants.

CUIVRE NATIF.

Le cuivre natif se présente en masses considérables dans les mines du *lac Supérieur*, Amérique du Nord; on en exploite d'assez grandes quantités dans l'Amérique du Sud (au Chili et au Pérou) et dans l'Oural : on le trouve également, mais en petites quantités, dans plusieurs mines d'Europe, dans lesquelles on exploite d'au-

Digitized by Google

tres espèces minérales du cuivre, notamment dans le Cornouailles et dans le sud de l'Espagne.

Le cuivre natif est très-rarement en cristaux définis, cubiques ou octaédriques; il est ordinairement disséminé en grains irréguliers dans les gangues des filons, dans les amygdales de certains bancs de trapp, en filaments très-déliés ou en plaquettes très-minces, remplissant à peu près exactement des fissures des gangues des filons ou des roches encaissantes. On l'a trouvé dans plusieurs mines en noyaux irréguliers et en masses de dimensions très-grandes, à texture compacte; la surface des noyaux et des masses est moulée sur les gangues ou sur les parois des filons, et de là résulte pour un certain nombre d'échantillons une apparence tout à fait analogue à celle du cuivre déposé par la galvanoplastie.

Le cuivre natif est généralement très-pur; on arrive presque toujours à séparer par des moyens mécaniques les matières terreuses qui sont engagées dans les anfractuosités de la surface des morceaux de cuivre : il n'y a que rarement mélange intime de ces matières avec le métal. On conserve avec soin pour les collections de minéralogie les échantillons de carbonate de chaux, contenant du cuivre natif disséminé en grains extrêmement fins. Dans les mines du lac Supérieur et dans celles du Chili, le cuivre contient de l'argent natif : les deux métaux ne sont pas combinés : l'argent est irrégulièrement plaqué sur le cuivre, mais l'adhérence est assez forte pour que les deux métaux ne se séparent pas sous le choc des pilons des bocards [1].

Le cuivre natif en grains irréguliers et très-petits qui provient de l'Amérique du Sud, et qui est ordinairement désigné sous le nom de *corocoro*, est mélangé d'une certaine quantité de gangues terreuses et de pyrites de fer, quelquefois même de pyrites arsenicales. Le corocoro est un produit de préparation mécanique, et c'est à l'imperfection des procédés de préparation qu'il faut attribuer la présence des pyrites et des gangues ; le cuivre lui-même est parfaitement pur.

Dans quelques mines mises en exploitation depuis un petit nombre d'années, le cuivre natif a été trouvé partiellement altéré

[1] On a signalé la présence de quelques dix millièmes de mercure dans certains échantillons de cuivre natif provenant du lac Supérieur.

Digitized by Google

jusqu'à la profondeur à laquelle les eaux venant de la surface ont pu pénétrer avec facilité : le cuivre ne se présente plus à l'état métallique qu'au centre des masses d'une certaine dimension : il est entouré de cuivre oxydulé, de cuivre oxydé noir, de carbonate vert, de silicate hydraté ; c'est seulement à une profondeur un peu grande que le cuivre se trouve entièrement à l'état natif.

La densité du cuivre natif est de 8,788 ; sa couleur, son éclat, sa ductilité et sa malléabilité sont ceux du cuivre le plus pur.

Analyse. — L'examen du cuivre natif au laboratoire doit être fait de manières différentes suivant la nature des échantillons proposés ; nous considérerons trois cas particuliers :

1° Le cuivre natif en morceaux un peu gros, débarrassé mécaniquement de toutes les gangues terreuses adhérentes à la surface ;

2° Les produits donnés par la préparation mécanique des minerais exploités dans les mines, qui, comme celles du lac Supérieur, ne contiennent pas d'autres minerais métalliques que le cuivre natif ;

3° Le *corocoro*, qui renferme presque toujours une certaine quantité de grains pyriteux et de gangues terreuses.

1° Cuivre natif en morceaux. — Le cuivre natif est souvent accompagné d'argent natif, non combiné avec le cuivre ; de plus, dans les morceaux un peu gros, et principalement dans les masses de grandes dimensions, on trouve fréquemment dans l'intérieur du métal des grains ou des noyaux des matières terreuses qui constituent les gangues des filons. On n'a généralement aucun intérêt à déterminer la proportion de l'argent non combiné et celle des gangues terreuses, attendu que l'argent et les matières terreuses sont très-irrégulièrement répartis, soit à la surface, soit dans l'intérieur du cuivre. Il faut examiner seulement les parties de l'échantillon qui ne paraissent contenir que du cuivre, et s'attacher exclusivement à déterminer le degré de pureté du métal.

Il s'agit donc de soumettre le métal à diverses séries d'opérations, dans lesquelles on cherche à constater la présence ou l'absence de l'argent, du mercure, du fer, de l'antimoine, de l'arsenic et du soufre. Ce sont là les corps qui accompagnent le

Digitized by Google

plus fréquemment le cuivre dans ses minerais, ou dont la présence a déjà été constatée dans divers échantillons de cuivre natif. Pour obtenir la certitude absolue de la pureté du cuivre proposé, il faudrait évidemment pousser beaucoup plus loin les recherches qualitatives. Il nous paraît peu utile d'insister sur les opérations qu'il serait nécessaire de faire dans les divers cas qui peuvent se présenter ; nous dirons seulement comment on doit procéder à la recherche des corps que nous venons de citer.

Argent. — On dissout de 8 à 10 grammes de cuivre dans l'acide azotique ; on évapore presque à siccité, afin d'expulser la majeure partie de l'acide libre : on ajoute au moins un litre d'eau ; on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans la dissolution étendue et faiblement acide. La présence de l'argent est indiquée par la formation d'un trouble ou d'un précipité blanc, se rassemblant assez rapidement lorsqu'on fait chauffer la liqueur à l'ébullition.

Lorsque le précipité est un peu notable, on le reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on le lave, d'abord avec de l'eau très-légèrement acidulée par l'acide azotique, ensuite avec de l'eau pure ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse. L'augmentation de poids du papier donne le poids du chlorure d'argent, ce qui permet de calculer la proportion de ce métal. Le dosage n'est pas très-rigoureux, ainsi que nous l'exposerons dans le chapitre XXI ; mais, d'après les observations que nous avons présentées précédemment, on n'a en général aucun intérêt à obtenir une détermination très-rigoureuse. S'il était utile, dans des cas spéciaux, de doser exactement l'argent, il ne faudrait pas se contenter de peser le chlorure d'argent sur le filtre, après l'avoir desséché seulement à 100 degrés ; nous indiquerons plus tard quelles précautions il conviendrait de prendre pour la pesée.

Mercure. — On réduit en limaille un poids assez fort du cuivre proposé, de 40 à 50 grammes : on introduit la limaille dans une cornue de verre recouverte d'une couche de lut réfractaire : on place la cornue dans un four à réverbère, en la disposant de telle sorte que le col soit incliné à 30 degrés environ. On introduit dans le col un linge mouillé, plongeant dans une capsule contenant de l'eau ; le linge ne doit boucher que partiellement le col de la cornue, et l'orifice doit être à une très-faible distance de la surface de l'eau. On chauffe très-lentement jusqu'au point

Digitized by Google

de fusion du verre. Lorsque le cuivre proposé contient du mercure, ce métal se vaporise par l'action de la chaleur ; ces vapeurs viennent se condenser dans le col de la cornue : on voit des gouttelettes de mercure se déposer sur le verre et sur le linge mouillé ; il est facile de les faire tomber dans la capsule, de les réunir en un seul globule. Les précautions à prendre sont celles que nous exposerons plus tard pour les essais par la voie sèche des minerais de mercure.

Le résultat obtenu n'est certain que dans le cas où le globule de mercure est appréciable : lorsqu'on n'obtient pas de mercure, on peut seulement affirmer que le cuivre proposé, s'il renferme du mercure, n'en contient que des traces. Il est en effet à peu près impossible de volatiliser la totalité du mercure et d'éviter toute perte de métal dans la condensation : de faibles traces de mercure ne peuvent pas être mises en évidence par l'expérience que nous venons de décrire.

Les recherches par voie humide ne conduiraient pas à un résultat plus certain, et elles exigeraient des opérations beaucoup plus complexes.

Fer. — La recherche du fer dans le cuivre natif ne présente ordinairement aucune difficulté : on attaque de 5 à 6 grammes du cuivre par l'eau régale, en faisant chauffer à la température de 60 à 70 degrés pendant plusieurs heures ; on étend de beaucoup d'eau ; on ajoute de l'ammoniaque en grand excès. La liqueur ammoniacale est d'une coloration trop foncée pour qu'on puisse apercevoir le précipité de peroxyde de fer : il faut faire chauffer pendant assez longtemps presque à l'ébullition, et ensuite filtrer, et laver le filtre avec de l'eau ammoniacale jusqu'à ce que le papier ait entièrement perdu sa coloration bleue. On reconnaît alors d'une manière très-nette des quantités très-faibles de peroxyde de fer.

Dans le cas où le précipité se trouve en quantité appréciable, on sèche, on calcine sous le moufle, et on pèse. Bien que l'ammoniaque ne sépare pas exactement le fer du cuivre, on peut déduire du poids du peroxyde de fer la proportion du fer métallique, avec une approximation bien suffisante.

Ce procédé réussit très-bien lorsque le cuivre proposé ne renferme pas d'arsenic et d'antimoine ; dans le cas contraire il est fort incertain, au moins lorsqu'il s'agit de constater des traces ou

Digitized by Google

des quantités très-faibles de fer. Il faut alors opérer de la manière suivante :

On attaque de 5 à 6 grammes de cuivre par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute de temps en temps un peu d'acide azotique, jusqu'à ce que la matière métallique soit entièrement dissoute. On étend d'eau, et on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré : on laisse le réactif en grand excès agir pendant au moins vingt-quatre heures ; on sépare le précipité par décantation et par filtration ; on le lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, avec le même soin que s'il s'agissait de peser le sulfure de cuivre.

Le fer se trouve alors en entier dans la liqueur acide, avec une partie seulement de l'arsenic et de l'antimoine. On verse dans la liqueur d'abord de l'ammoniaque, ensuite un peu de sulfhydrate: on bouche la fiole, et on la laisse au repos pendant un jour au moins. On reconnaît alors la présence du fer, soit à la coloration verdâtre du sulfhydrate, soit à la formation d'un précipité noir, Lorsqu'il s'est formé un précipité appréciable, il ne faut pas négliger la vérification suivante : on lave le précipité par décantations avec de l'eau pure; on le reçoit sur un filtre au moment où le liquide est encore très-faiblement coloré : on achève le lavage sur le filtre. Dès que le sulfhydrate a été totalement enlevé par le lavage, on voit le sulfure de fer s'altérer au contact de l'air.

Arsenic et antimoine. — Pour constater la présence de l'arsenic et de l'antimoine dans le cuivre natif, on attaque 2 grammes par l'eau régale ; on ajoute à la liqueur $0^{g},25$ de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique ; on verse de l'ammoniaque en excès : il se forme un précipité qui contient la totalité de l'arsenic et de l'antimoine. Après avoir bien lavé le précipité, on le traite par un peu d'acide sulfurique pur, et on essaye le liquide par l'appareil de Marsh. Lorsqu'il se produit des taches appréciables sur la porcelaine, on cherche à reconnaître si elles sont formées par l'arsenic ou par l'antimoine, ou bien si elles contiennent ces deux corps.

L'intensité des taches, la rapidité avec laquelle elles se produisent, peuvent conduire à l'évaluation approchée de la proportion d'arsenic et d'antimoine.

Soufre. — On peut mettre en évidence le soufre dans le cuivre

Digitized by Google

natif par divers procédés ; nous indiquerons seulement les deux plus simples.

On attaque le cuivre par l'acide azotique très-faible et froid : les métaux se dissolvent lentement mais complétement, le soufre n'est pas oxydé, et vient nager à la surface du liquide sous forme de petites pellicules d'un blanc jaunâtre. Ce procédé n'est pas très-sensible : il donne un résultat certain seulement lorsqu'on distingue les pellicules de soufre ; dans le cas contraire on n'est pas en droit d'affirmer l'absence du soufre dans le cuivre proposé, car l'acide azotique, même très-faible, n'est pas sans action sur le soufre. Premier procédé.

On réduit le cuivre en limaille ; on l'attaque par l'eau régale bouillante, en employant l'acide azotique en proportion assez forte pour que le soufre passe en entier à l'état d'acide sulfurique : on étend de beaucoup d'eau, et on verse du chlorure de barium dans la liqueur acide. Lorsqu'il se produit un précipité blanc immédiat, on est assuré de la présence du soufre : si l'addition de chlorure de barium ne donne lieu à aucun trouble, il convient d'attendre pendant vingt-quatre heures, et d'étendre la liqueur d'une nouvelle quantité d'eau. Il ne faut pas oublier que le sulfate de baryte est un peu soluble dans l'acide azotique, et que ce sulfate, lorsqu'il est en quantité très-petite, ne se dépose qu'après un temps assez long. Second procédé.

Observation. — Dans les échantillons de cuivre natif analysés jusqu'à présent on n'a trouvé que des proportions très-faibles d'argent, de mercure, de fer, et des traces d'arsenic, d'antimoine et de soufre, et même, dans un grand nombre de cas, on a constaté la pureté absolue du cuivre.

2° Produits donnés par la préparation mécanique. — Nous considérons ici seulement les produits les plus fins, auxquels on peut donner le nom de *schlichs,* par assimilation aux produits analogues qui sont obtenus dans la préparation des autres minerais. Leur teneur en cuivre est très-variable ; elle s'élève rarement à 60 pour 100. Ils contiennent une certaine proportion de matières terreuses (gangues des filons, roches encaissantes), des grains très-petits de cuivre natif, partiellement altérés au contact de l'air et de l'eau ; un peu d'argent natif. Ils retiennent une certaine quantité d'eau hygrométrique, au moment où ils sont livrés à

Digitized by Google

l'usine. Nous supposons qu'on connaît l'origine de ces produits, et qu'on s'est assuré de l'absence du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine. Il importe principalement de déterminer exactement la teneur en cuivre ; il faut de plus évaluer l'eau hygrométrique, reconnaître la nature des gangues terreuses ; il est utile, pour le traitement métallurgique, de faire les dosages de la silice et des bases qui sont contenues dans les gangues.

Eau hygrométrique. — La détermination de l'eau hygrométrique est faite de la même manière dans presque toutes les usines : on chauffe un poids un peu considérable de la matière humide sur une plaque de tôle chauffée à 100 degrés ; on pèse la matière dès qu'elle est convenablement desséchée : la perte de poids représente l'eau vaporisée. Au laboratoire, on doit suivre une marche analogue ; il est commode d'opérer dans une capsule de porcelaine et sur un bain de sable. Le résultat obtenu concorde parfaitement avec celui que donne la dessiccation sur une plaque de tôle.

Dosage du cuivre. — Le dosage exact du cuivre présente quelque difficulté : les silicates que renferment les gangues sont partiellement attaqués par les acides, on doit opérer comme s'il s'agissait d'une scorie. On attaque 2 grammes de matière par l'acide azotique ; on évapore à sec ; on reprend par l'acide chlorhydrique étendu ; on lave avec de l'acide chlorhydrique faible la partie qui reste insoluble. On obtient ainsi, sans perte appréciable, le cuivre dans une liqueur acide, contenant peu d'acide azotique, renfermant la plus grande partie des bases qui se trouvent dans les gangues terreuses : ce sont ordinairement l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie. On précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, et on pèse le sulfure après l'avoir calciné à l'abri du contact de l'air.

Recherches qualitatives. — Les minéraux qui constituent le plus ordinairement les gangues terreuses sont : des carbonates, tels que le carbonate de chaux, la dolomie, le carbonate de fer ; le sulfate de baryte ; des silicates divers. On obtient des indications suffisantes en opérant de la manière suivante :

On traite la matière par l'acide chlorhydrique étendu ; d'après la vivacité de l'effervescence, on reconnaît assez nettement si les gangues renferment seulement du calcaire, ou bien si elles contiennent de la dolomie ou du carbonate de fer. Dans le cas

Digitized by Google

d'une effervescence lente et prolongée, il est difficile de se prononcer entre la dolomie et le fer carbonaté : on est obligé de faire l'analyse rapide de la liqueur chlorhydrique, de précipiter le fer à l'état de sulfure, ensuite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et enfin la magnésie par le phosphate de soude. Il est inutile de peser les précipités : on reconnaît facilement, d'après les volumes relatifs du sulfure de fer et du phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, si les gangues contiennent de la dolomie ou du fer carbonaté, ou bien les deux carbonates.

La partie insoluble dans l'acide est traitée par une dissolution concentrée de carbonate de soude, à la température de l'ébullition : après avoir lavé longtemps à l'eau bouillante la matière indissoute, on la fait chauffer pendant quelques heures dans de l'acide chlorhydrique très-étendu ; on filtre et on verse quelques gouttes d'acide sulfurique dans la liqueur. On considère le précipité, lorsqu'il s'en produit un, comme étant du sulfate de baryte ; il est ordinairement peu utile de chercher à constater la présence de la strontiane : les deux sulfates de baryte et de strontiane se comportent de la même manière dans le traitement métallurgique.

Quant à la nature des silicates, l'examen minéralogique des gangues des filons et des roches encaissantes peut seul donner des indications utiles ; on ne peut attendre aucun résultat de l'analyse qualitative. Nous ajouterons que l'examen fait au microscope des produits de la préparation mécanique ne permet pas toujours de reconnaître les divers silicates.

Dosage de la silice et des bases. — On doit commencer les opérations comme nous l'avons indiqué précédemment pour le dosage du cuivre ; le poids de matière qu'il convient de prendre dépend de la teneur en cuivre ; il faut opérer sur 3 grammes au moins et quelquefois même sur 5 grammes. On attaque par l'acide azotique ; on évapore à sec ; on reprend par l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur acide, très-étendue, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré ; on sépare le précipité par filtration, et on le lave pendant quelque temps avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Le précipité est assez volumineux ; il faudrait beaucoup de temps pour qu'on pût arriver à le laver complétement. Ce lavage complet n'est pas très-utile : d'un côté, on a déjà dosé le cuivre dans une autre série d'opérations ; d'un autre côté, on ne

Digitized by Google

cherche pas à obtenir une très-grande exactitude dans la détermination des oxydes qui restent dans la dissolution.

Après avoir séparé le sulfure de cuivre, on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on filtre la liqueur, afin de la débarrasser du soufre ; on ajoute un peu d'acide azotique à la liqueur filtrée, et on la porte à l'ébullition pendant plusieurs heures, de manière à faire passer entièrement le fer à l'état de peroxyde.

On doit examiner séparément la partie qui est demeurée insoluble dans l'acide chlorhydrique après l'évaporation à sec, et la liqueur régale dont nous venons de parler. On sait d'ailleurs, par les recherches qualitatives, si la partie insoluble renferme une quantité appréciable de sulfate de baryte ; en l'absence de ce minéral, les opérations sont relativement assez simples, et il est inutile de les décrire, car nous avons donné dans les chapitres précédents plusieurs exemples d'analyses de silicates renfermant de l'oxyde de fer, de l'alumine et des terres alcalines.

Partie insoluble. — Cette matière contient : de la silice, du sulfate de baryte, des silicates divers inattaqués ou incomplétement attaqués par l'acide azotique. On la calcine au degré de chaleur suffisant pour la combustion du filtre ; on la mélange intimement avec trois parties de carbonate de soude ; on chauffe au rouge, au creuset de platine, pendant un quart d'heure. Après avoir séparé la matière fondue du creuset, on la traite par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, on traite la partie insoluble par le même acide : quand l'oxyde de fer a été entièrement redissous, on étend d'eau et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures.

Par ces précautions, on cherche à obtenir dans la matière indissoute, avec la silice des silicates, le sulfate de baryte qui a été décomposé par le carbonate de soude pendant la fusion, et qui a dû se reformer en présence de l'acide chlorhydrique. On lave à l'eau bouillante ce mélange de silice et de sulfate de baryte, on le calcine au rouge sombre seulement, et on pèse. On ne doit pas dépasser le rouge sombre dans la calcination, dans la crainte de décomposer le sulfate de baryte par l'action de la silice : le poids obtenu pour les deux corps ensemble n'est pas très-exact, il est probablement un peu trop fort.

On met la silice et le sulfate de baryte dans une dissolution concentrée de carbonate de soude ; on fait chauffer à 100 degrés

Digitized by Google

pendant douze heures au moins; on lave longtemps la partie indissoute avec de l'eau bouillante : on la traite par l'acide chlorhydrique très-faible. Cet acide dissout seulement la baryte; en versant de l'acide sulfurique dans la liqueur chlorhydrique, on reproduit le sulfate de baryte : le poids du précipité produit par l'acide sulfurique donne, avec une approximation suffisante, la proportion de sulfate de baryte que renferme le produit soumis à l'analyse. La silice est évaluée par différence : c'est sur elle que se trouve reportée l'incertitude de la première pesée de la silice et du sulfate de baryte.

Liqueur chlorhydrique. — Liqueur régale. — Les deux liqueurs acides contenant les mêmes oxydes[1], il est convenable de les réunir, afin de diminuer un peu la longueur des opérations. On verse dans les liqueurs acides de l'ammoniaque en excès ; on fait chauffer à l'ébullition ; on lave le précipité à l'eau bouillante, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre. On conserve la liqueur ammoniacale qui retient seulement une partie des terres alcalines.

Le précipité donné par l'ammoniaque est séché, séparé du filtre : le papier est brûlé seul ; les cendres et le précipité sont dissous dans l'acide azotique : la liqueur acide est évaporée à siccité; le résidu est chauffé jusque vers 180 degrés, et jusqu'à décomposition des azotates d'alumine et de peroxyde de fer. La matière ainsi calcinée à température modérée est traitée par une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque.

La matière insoluble contient l'alumine et le peroxyde de fer; on la calcine et on la pèse : on la soumet ensuite à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge ; après refroidissement dans l'hydrogène, on traite par l'eau froide, très-faiblement acidulée par l'acide azotique : l'alumine seule reste indissoute. On concentre la liqueur azotique, afin de peroxyder le fer : on verse de l'ammoniaque en excès. On pèse le peroxyde de fer calciné, et on calcule l'alumine par différence ; on cherche ensuite à reconnaître si l'oxyde de fer ne renferme pas une proportion appréciable d'oxyde de manganèse.

Pour déterminer les terres alcalines, on réunit la liqueur ammoniacale à la dissolution d'azotate d'ammoniaque; on précipite

[1] La liqueur chlorhydrique contient en outre la soude, provenant du carbonate alcalin qui a été employé pour rendre les silicates attaquables par les acides.

Digitized by Google

successivement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude ; on pèse la chaux à l'état caustique, et la magnésie à l'état de phosphate.

Quelques silicates provenant des gangues des filons et des roches encaissantes renferment des alcalis : il serait utile de faire la recherche de la potasse et de la soude, mais les opérations sont tellement longues, qu'on doit renoncer à les entreprendre.

Les alcalis des silicates ne peuvent qu'augmenter la fusibilité des scories, et, par conséquent, on n'a pas, pour démontrer leur présence et pour les évaluer approximativement, le même intérêt que pour déterminer le sulfate de baryte, la silice et les oxydes, tels que l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie.

Observations. — Les nombres obtenus dans ces opérations, si longues et si diverses, ne peuvent pas être réunis dans un seul tableau, ainsi que cela se fait ordinairement pour les analyses des minéraux. On ne tient pas compte de l'acide carbonique, de l'eau d'hydratation, de l'état d'oxydation du fer, de l'oxyde de cuivre qui s'est formé au contact de l'air : on néglige les alcalis ; on ne fait pas la séparation des oxydes de fer et de manganèse. La somme des poids des corps doit donc s'écarter beaucoup du poids de la matière soumise à l'expérience. On doit porter seulement la proportion du cuivre et celle de l'eau hygrométrique : la proportion des gangues terreuses s'en déduit par différence. A côté de ces nombres, on écrit, à titre de renseignements utiles, les résultats des recherches qualitatives et les nombres obtenus pour le sulfate de baryte, pour la silice et pour les oxydes.

Examen du corocoro. — Ce produit tout spécial est envoyé en Europe sous forme de sable métallique : les grains sont plus ou moins fins, mais toujours de dimensions appréciables. L'examen attentif du corocoro, fait à l'œil nu ou à l'aide d'une loupe, fait reconnaître immédiatement la nature des corps étrangers qui accompagnent le cuivre : pour compléter les indications ainsi obtenues, il suffit ordinairement de faire le dosage exact du cuivre. Les opérations sont conduites comme nous venons de l'indiquer pour les produits de la préparation mécanique ; il est inutile de les répéter.

Le corocoro contient assez fréquemment des grains de cuivre pyriteux et de pyrite de fer : on peut évaluer très-approximative-

Digitized by Google

ment leur proportion, ou du moins reconnaître si leur quantité est assez grande pour qu'il faille tenir compte de la présence du fer et du soufre dans le traitement métallurgique.

On distingue moins facilement la pyrite arsenicale, qui est presque toujours disséminée dans les pyrites : l'arsenic étant très-nuisible à la qualité du cuivre marchand, il est utile de recourir à des opérations chimiques pour constater la présence de l'arsenic, toutes les fois que le corocoro renferme des grains de pyrite. Il est tout à fait impossible de prélever un échantillon, pesant seulement quelques grammes, renfermant à peu près la même proportion de pyrites que le lot de corocoro livré à l'usine : il ne s'agit donc pas d'évaluer l'arsenic du corocoro lui-même, mais bien seulement de constater si les pyrites renferment une quantité appréciable d'arsenic.

On doit soumettre la matière métallique à un triage, séparer environ 1 gramme de pyrites, et chercher à constater la présence de l'arsenic par les opérations que nous avons déjà décrites plusieurs fois. D'après l'intensité des taches obtenues par l'appareil de Marsh, d'après l'estimation approximative de la proportion des pyrites, on peut assez facilement reconnaître si l'arsenic est en proportion assez notable pour influer sur la qualité du cuivre. La partie chimique de l'examen du corocoro se réduit généralement à ces deux séries d'opérations : dosage exact du cuivre ; recherche qualitative de l'arsenic dans les pyrites.

CUIVRE OXYDULÉ.

Le cuivre oxydulé a été signalé dans un grand nombre de localités, il se présente sous des aspects très-divers. On le connaît en cristaux isolés, d'une netteté parfaite, en cristaux groupés, en masses cristallines, fibreuses, compactes, terreuses. Les cristaux isolés n'ont encore été rencontrés que dans le *Banat*, en *Sibérie*, et dans des argiles lithomarges, à *Chessy* (près de Lyon, France).

L'oxydule terreux est toujours mélangé d'une manière assez intime avec une proportion plus ou moins grande d'oxyde de fer hydraté, auquel l'oxydule communique une couleur d'un rouge de brique : cette variété terreuse est assez abondante en Sibérie ; les échantillons provenant de ces mines contiennent depuis 4 jusqu'à 40 pour 100 de cuivre.

Digitized by Google

Le cuivre oxydulé en cristaux groupés, en masses cristallines ou fibreuses, se trouve presque exclusivement en filons, formant des veines ou des veinules, nettement séparées des gangues terreuses, accompagnées d'autres veines contenant des espèces minérales différentes, avec lesquelles l'oxydule est partiellement mélangé. Dans ces filons le cuivre oxydulé est souvent traversé dans tous les sens par des ramifications de cuivre natif.

Dans les gisements exploités jusqu'à présent, on n'a trouvé le cuivre oxydulé qu'à une profondeur relativement assez faible au-dessous du sol; et cependant, d'après la texture et la disposition de ce minéral dans les filons, il est impossible de penser qu'il soit un produit d'altération par les eaux venant de la surface.

On connaît (au lac Supérieur notamment) du cuivre oxydulé enveloppant des noyaux de cuivre natif, provenant évidemment de l'altération ultérieure du cuivre natif par les agents atmosphériques; mais ce minéral diffère essentiellement, par son aspect comme par sa disposition dans les filons, du cuivre oxydulé formant des veines ou des veinules dans des gisements qui sont exploités dans des contrées différentes, et qui contiennent du cuivre pyriteux, de la pyrite de fer, etc.

Le cuivre oxydulé est fréquemment altéré aux affleurements, et transformé en oxyde noir, en carbonate bleu ou vert, ou même en hydrosilicate.

Le cuivre oxydulé est d'un rouge-cochenille très-beau; cependant les cristaux et les masses à texture cristalline sont, à la surface, d'un gris métallique très-légèrement rougeâtre : la couleur rouge ne devient évidente que par la pulvérisation. La forme primitive des cristaux est le cube; on distingue très-nettement trois clivages rectangulaires dans tous les échantillons à texture cristalline. La forme la plus ordinaire des cristaux est l'octaèdre : les lamelles un peu minces et les angles des cristaux sont translucides. Ce minéral est peu dur; il se laisse porphyriser avec facilité : sa densité est de 5,85 à 6,15.

Il est dissous assez facilement par l'acide chlorhydrique concentré; la dissolution est presque incolore : elle prend au contact de l'air une teinte bleue ou verte. Il est rapidement attaqué et dissous par l'acide azotique, avec dégagement de vapeurs rutilantes. L'ammoniaque dissout très-lentement le cuivre oxydulé, réduit à l'état de poudre impalpable; lorsqu'on opère à l'abri du

Digitized by Google

contact de l'air, la dissolution ammoniacale est incolore ; au contact de l'air, le minéral se dissout un peu plus rapidement, mais la dissolution est colorée en bleu.

Analyse. — On a bien rarement à examiner au laboratoire des échantillons de cuivre oxydulé ; nous passerons très-rapidement sur ce sujet. On peut avoir à déterminer, au point de vue minéralogique, la composition de cristaux choisis avec soin, ou bien à fixer la valeur commerciale d'un minerai.

Analyse minéralogique. — Pour déterminer la composition des cristaux, il suffit parfaitement de constater la perte de poids éprouvée par ce minéral pulvérisé lorsqu'on le chauffe un peu au-dessus du rouge sombre dans l'hydrogène pur et sec. Le cuivre n'est pas sensiblement volatil à cette température, même dans un courant de gaz ; les pesées de l'oxydule et du cuivre métallique peuvent être faites avec une très-grande exactitude ; on peut donc obtenir très-rigoureusement par différence la proportion de l'oxygène. Les expériences qui ont été faites sur plusieurs échantillons ont donné des nombres qui concordent avec ceux que représente la formule Cu^2O.

Examen des minerais. — Lorsqu'il s'agit d'un minerai à texture cristalline, il faut commencer par en faire l'examen minéralogique : on reconnaît aisément, à l'œil nu ou à la loupe, la nature des gangues terreuses ou des minéraux métalliques qui accompagnent le cuivre oxydulé. Il faut ensuite faire le dosage exact du cuivre. On obtient ainsi tous les renseignements qui peuvent être utiles au métallurgiste. Comme les gangues et les minéraux métalliques ne sont pas régulièrement et intimement mélangés avec l'oxydule lui-même, il n'y a pas de véritable intérêt à déterminer quelle proportion de ces corps étrangers se trouve dans un échantillon. Dans un cas seulement, il y a lieu de pousser un peu plus loin les opérations chimiques, c'est lorsque le minerai contient des pyrites ; on doit craindre la présence de l'arsenic : il faut, dans ce cas comme pour le corocoro, isoler par triage une certaine quantité de pyrites, et chercher si elles renferment une proportion appréciable d'arsenic.

L'examen des minerais terreux exige des opérations un peu plus compliquées : après avoir prélevé un échantillon qui puisse représenter assez bien la composition moyenne de tout un lot de

Digitized by Google

minerai, il faut déterminer, non-seulement la teneur en cuivre, mais en outre la proportion de l'oxyde de fer, et celle des gangues terreuses qui entrent en mélange intime dans le minerai.

On attaque 2 à 3 grammes de minerai par l'acide chlorhydrique : on observe s'il se produit une effervescence sensible, s'il se dépose un peu de silice sur les parois de la fiole. L'effervescence démontre la présence du carbonate de chaux : le dépôt de silice indique que la gangue argileuse est partiellement attaquée par l'acide.

Il n'est pas utile de doser l'acide carbonique, mais lorsqu'on observe le dépôt de silice, il faut recommencer l'attaque dans une capsule, évaporer à sec, et reprendre par l'acide chlorhydrique. On pèse la partie insoluble, après l'avoir lavée, séchée et calcinée : on peut ordinairement considérer cette matière comme un mélange de silice, de quartz et d'argile inattaquée par l'acide ; on cherche seulement à reconnaître, par l'examen au microscope, lequel des deux corps, quartz, argile, se trouve en proportion dominante. En cas d'incertitude, on peut doser assez rapidement la silice et l'alumine, après avoir fondu la matière avec trois fois son poids de carbonate de soude.

Dans la liqueur chlorhydrique on doit doser le cuivre, le fer, l'alumine et la chaux : on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, on pèse le sulfure de cuivre après l'avoir calciné à l'abri du contact de l'air. On chasse l'hydrogène sulfuré en portant la liqueur filtrée à l'ébullition ; on filtre de nouveau pour séparer le soufre : on ajoute de l'acide azotique et on chauffe longtemps à l'ébullition, afin de faire passer le fer à l'état de peroxyde. Il reste enfin à faire les séparations et les dosages de l'oxyde de fer, de l'alumine et de la chaux, en suivant les méthodes que nous avons décrites déjà plusieurs fois.

CUIVRE OXYDÉ NOIR.

Le cuivre oxydé noir se présente en très-petites quantités dans un grand nombre de localités. Il se trouve presque toujours aux affleurements de filons renfermant diverses espèces minérales du cuivre, tels que le cuivre natif, le cuivre pyriteux, le cuivre panaché, etc., et il provient évidemment de l'altération de ces minéraux par les agents atmosphériques. Il est souvent mélangé

Digitized by Google

avec ces espèces minérales et accompagné d'autres produits de leur altération, de cuivre carbonaté, hydrosilicaté, oxydulé.

Ce minéral est rarement assez abondant pour qu'on puisse le considérer comme un minerai. On a trouvé près de *Copper Harber* (lac Supérieur) une quantité assez grande de cuivre oxydé noir dans un filon qui traverse les bancs de trapp et les conglomérats : dans le trapp, le filon contient seulement du cuivre natif ; dans les conglomérats, il renferme l'oxyde noir de cuivre, accompagné de carbonate vert et d'un peu d'hydrosilicate. La différence d'état chimique du cuivre dans le même filon, mais dans des roches encaissantes différentes, s'explique aisément d'après la nature de ces roches et en admettant que le cuivre a été amené dans le filon par des eaux minérales chargées de sels divers.

Le trapp est une roche assez conductrice de l'électricité, et certains bancs sont maintenant encore traversés par des courants magnétiques : dans cette roche les sels de cuivre ont été décomposés par l'électricité.

Dans les conglomérats, au contraire, la conductibilité est presque nulle, l'électricité n'a pu exercer qu'une action extrêmement faible sur les sels de cuivre ; les conglomérats sont imprégnés de carbonate de chaux ; c'est à ce carbonate qu'il convient d'attribuer la précipitation du cuivre, en partie à l'état d'oxyde noir, en partie à l'état d'hydrocarbonate.

Nous avons présenté ces observations pour mieux faire comprendre combien la composition de l'oxyde noir de cuivre doit être variable : tantôt il est presque rigoureusement pur, et ne contient, comme matières étrangères, que de l'eau hygrométrique, des quantités très-faibles de carbonate de chaux, d'oxyde de fer, d'hydrocarbonate de cuivre ; tantôt il est fort impur, il renferme des sous-sulfates de cuivre et de fer, du cuivre pyriteux incomplétement altéré, de l'hydrosilicate de cuivre, quelquefois même des sous-arséniates de cuivre, de fer, de chaux, etc.

L'oxyde à peu près pur est d'un beau noir ; sa texture est compacte ou terreuse ; il tache les doigts en noir : sa densité varie de 6,00 à 6,25. Il est attaqué et dissous assez facilement par l'acide chlorhydrique, par l'acide azotique, plus lentement par l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'oxyde noir de cuivre, contenant des pyrites cuivreuses, les sulfures métalliques sont lentement attaqués ; la liqueur ammoniacale renferme, au bout

Digitized by Google

d'un certain temps, la totalité du cuivre contenu dans le minerai. Il en est de même lorsqu'on emploie l'acide chlorhydrique ; l'oxyde de cuivre dissous par l'acide exerce sur le fer et sur le cuivre des pyrites la même action oxydante que l'oxyde de cuivre dissous dans l'ammoniaque. Il résulte de là que, dans l'analyse de ce minerai, on ne peut employer ni l'ammoniaque ni les acides non oxydants pour faire la séparation de l'oxyde noir et des pyrites.

Analyse. — Lorsque le cuivre oxydé noir est à peu près pur, l'analyse ne présente pas de grandes difficultés ; on doit déterminer l'eau hygrométrique, l'eau de combinaison (peroxyde de fer, hydrosilicate de cuivre), l'acide carbonique, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de fer, la chaux, la silice. Les détails que nous avons donnés pour l'analyse du cuivre natif nous dispensent d'insister sur les opérations qu'il faut faire pour fixer la composition du cuivre oxydé noir.

Lorsque le minéral est impur, par exemple lorsqu'il provient de l'altération des pyrites, son analyse exacte serait très-longue ; elle est heureusement toujours inutile, car l'examen doit être fait seulement en vue du traitement métallurgique. Il faut doser exactement le cuivre, évaluer approximativement le soufre et l'acide sulfurique, le fer, la chaux, la silice, et chercher si le minéral contient une proportion appréciable d'arsenic.

Les opérations sont à peu près celles que nous avons décrites pour l'examen du cuivre natif ; il faut seulement tenir compte de la présence des sulfures et des sulfates, et faire deux séries d'opérations, l'une pour la détermination du soufre total, l'autre pour celle de l'acide sulfurique. Il n'y a pas lieu d'insister sur ces opérations, en raison de la très-minime importance du cuivre oxydé noir comme minerai de cuivre.

CARBONATES DE CUIVRE.

On connaît trois variétés : le *carbonate neutre anhydre* ou *mysorine ;* le *carbonate bleu* ou *azurite ;* le *carbonate vert* ou *malachite ;* le carbonate brun est très-rare ; les deux autres variétés existent dans un grand nombre de localités.

Carbonate brun. — Ce minéral a été trouvé en filons dans les terrains anciens dans le pays de *Mysore* (Hindoustan) : il est amor-

Digitized by Google

phe, d'un brun presque noir; sa densité est de 2,62. La coloration de la masse minérale est un peu variable; quelques parties ont une teinte verdâtre, d'autres une couleur rougeâtre; ces différences sont dues à du cuivre carbonaté vert ou à du peroxyde de fer, mélangés avec le carbonate brun.

Le minéral est facilement attaqué par les acides, avec une vive effervescence; lorsqu'on emploie de l'acide chlorhydrique concentré, toute la partie métallique se dissout; le résidu est seulement du quartz; avec les acides étendus, la partie insoluble renferme une proportion variable de peroxyde de fer. L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque dissolvent très-lentement le carbonate de cuivre; ces réactifs laissent un résidu qui contient le quartz et le peroxyde de fer.

On n'a soumis à l'analyse qu'un très-petit nombre d'échantillons de cette espèce minérale; les nombres obtenus ont indiqué un mélange en proportions variables de quartz, de peroxyde de fer anhydre et de carbonate neutre de cuivre également anhydre. L'examen minéralogique a signalé, de plus, dans quelques échantillons, la présence du cuivre carbonaté vert. La proportion du peroxyde de fer est d'environ 20 pour 100 dans le minéral coloré en brun; elle est beaucoup plus forte dans les échantillons d'une couleur rougeâtre.

Cuivre carbonaté bleu. — L'hydrocarbonate bleu se présente en petite quantité, et presque toujours accompagné d'hydrocarbonate vert, aux affleurements d'un grand nombre de filons contenant du cuivre pyriteux ou du cuivre gris; il est alors concrétionné, ou bien à texture faiblement cristalline; il est bien évidemment un produit de l'altération des minerais sulfurés par les agents atmosphériques. On a exploité ou on exploite, dans un petit nombre de localités, des amas plus ou moins considérables de cuivre carbonaté bleu, à *Chessy* (près de Lyon, France), en Sibérie, dans le Banat, dans l'Amérique du Sud; le cuivre carbonaté est alors en cristaux parfaitement nets et d'une très-belle couleur bleue; leur composition se rapporte rigoureusement à la formule $3CuO + 2CO^2 + HO$:

Oxyde de cuivre	69,13
Acide carbonique	25,59
Eau	5,28
	100,00

Digitized by Google

La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal oblique; l'angle des faces est de 98°42′, l'inclinaison des faces sur la base est de 91°52′; le rapport du côté de la base à la hauteur du prisme est de 20 : 27. Les clivages parallèles aux faces sont assez difficiles.

Les cristaux ont un éclat très-vif; ils sont translucides et peu durs, cependant ils rayent le carbonate de chaux; la densité varie de 3,50 à 3,83. Le cuivre carbonaté se dissout avec la plus grande facilité dans presque tous les acides, alors même qu'ils sont très-étendus; il se dissout assez rapidement dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque.

Cuivre carbonaté vert. — Cette variété se présente, comme la précédente, soit aux affleurements des filons qui contiennent des pyrites de cuivre ou du cuivre gris, soit en amas assez puissants, exploités dans un certain nombre de localités; dans ce dernier cas, le cuivre carbonaté vert est un minerai très-riche et de très-bonne qualité. On connaît le carbonate vert en petits cristaux aciculaires, très-brillants, en masses fibreuses, concrétionnées ou lamellaires. Le carbonate terreux est toujours en quantités très-faibles et provient évidemment d'altération, tandis que le carbonate concrétionné, fibreux, lamellaire ou cristallisé, ne paraît pas avoir subi d'altération postérieure à son dépôt.

Sous ces aspects divers, le carbonate vert a la composition que représente la formule $2CuO + CO^2 + HO$,

Oxyde de cuivre	71,90
Acide carbonique	19,90
Eau	8,20
	100,00

La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal oblique; l'angle des faces latérales est de 107°16′; l'inclinaison des faces sur la base est de 112°33′; leur dureté est à peu près celle du carbonate de chaux; leur densité est de 3,70. Ils sont un peu translucides; leur couleur est le vert-émeraude assez foncé; ils ont beaucoup d'éclat. Ces cristaux sont très-petits et n'ont été signalés que dans un très-petit nombre de mines, notamment à *Teruel* en Espagne.

Le cuivre carbonaté vert le plus abondant se présente sous

Digitized by Google

forme de masses concrétionnées, de dimensions parfois considérables; à la cassure, ordinairement conchoïde, on distingue une texture tantôt fibreuse, tantôt lamellaire; mais la matière minérale est susceptible de recevoir un très-beau poli, ce qui permet de l'employer pour la confection d'objets d'ornements, tels que coupes, tables, etc. C'est au cuivre carbonaté concrétionné qu'on applique spécialement dans les arts le nom de *malachite;* la couleur est le vert-émeraude, variable de teinte depuis le vert très-clair jusqu'au vert presque noir; les nuances différentes forment sur les objets polis des zones irrégulières d'un effet très-agréable.

La malachite renferme assez souvent une faible proportion d'oxyde de fer et de matières terreuses, intimement mélangés avec l'hydrocarbonate; sa densité est un peu plus forte que celle des cristaux; elle dépasse rarement 4,00.

La composition du cuivre carbonaté vert terreux est souvent très-complexe : le carbonate de cuivre est mélangé avec les corps divers, qui sont les produits d'altération par les agents atmosphériques des minerais métalliques et des gangues terreuses que renferment les filons.

Les plus beaux gisements de malachite sont en Sibérie, dans l'Amérique du Sud, sur la côte occidentale d'Afrique (un peu au sud du Sénégal), auprès de *Chessy* en France, etc. Le cuivre carbonaté vert se trouve encore en quantités assez grandes dans plusieurs mines du Tyrol, d'Angleterre, de l'Amérique du Nord, d'Espagne, etc.

Nous ne citerons aucun exemple numérique pour ces minéraux carbonatés; les résultats obtenus dans les nombreuses analyses qui ont été faites, ne s'appliquent qu'à des échantillons choisis; ils ont servi à démontrer l'existence des trois carbonates définis que nous venons de décrire, et c'est là le seul point qui ait de l'importance. Il n'y a aucun intérêt à indiquer les proportions des matières étrangères qui ont été trouvées dans les échantillons analysés. Ces matières sont d'ailleurs en proportions très-variables dans les diverses parties du même gisement.

Analyse. — Nous exposerons comme exemple l'analyse d'un échantillon de cuivre carbonaté vert; l'analyse peut être faite à deux points de vue bien différents :

1° Il s'agit de déterminer la composition minéralogique d'un

Digitized by Google

échantillon cristallisé, ou du moins choisi avec assez d'attention pour que les matières étrangères soient en proportion très-faible;

2° On doit évaluer la valeur commerciale d'un lot de minerai carbonaté.

1° Analyse minéralogique. — Dans le premier cas, on doit déterminer avec exactitude l'eau, l'acide carbonique, l'oxyde de cuivre et la quantité très-faible de matières étrangères que renferme l'échantillon proposé.

Matières étrangères. — Oxyde de cuivre. — On traite par l'ammoniaque 3 grammes du minéral préalablement porphyrisé : si le réactif laisse un résidu appréciable, on lave ce résidu par décantations d'abord avec de l'eau ammoniacale, ensuite avec de l'eau pure; on le reçoit sur un filtre pesé d'avance; on sèche à 100 degrés et on pèse. Ce résidu contient les matières étrangères, qui sont ordinairement l'oxyde de fer et l'argile; on calcine et on pèse de nouveau.

Les deux pesées permettent d'évaluer avec approximation l'oxyde de fer et l'argile hydratés, et l'eau que contiennent ces deux corps.

Les nombres obtenus ne peuvent pas être très-exacts, parce que les matières étrangères sont en proportion très-faible; mais les erreurs commises sont nécessairement très-petites, et ne peuvent pas influer d'une manière appréciable sur les déterminations de l'eau et de l'acide carbonique que renferme l'hydrocarbonate de cuivre.

On dose le cuivre dans la liqueur ammoniacale; on l'acidifie par l'acide chlorhydrique; on précipite le cuivre à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré; on lave longtemps le sulfure avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, afin de lui enlever à peu près la totalité du sel ammoniac dont il est imprégné; on calcine au rouge sombre à l'abri du contact de l'air et on pèse le sulfure Cu^2S; de son poids on déduit très-exactement la proportion de l'oxyde de cuivre.

Eau. — Pour déterminer l'eau[1], on calcine au rouge 2 grammes du minéral; on pèse la matière calcinée. On doit opérer dans

[1] Nous ne considérons ici que l'eau de combinaison; nous supposons que le minéral a été, après porphyrisation, privé d'eau hygrométrique par dessiccation.

Digitized by Google

une capsule de porcelaine pesée d'avance, et sous le moufle ou du moins dans une atmosphère oxydante, afin d'éviter toute réduction, même partielle, de l'oxyde de cuivre. La perte de poids représente l'acide carbonique et l'eau de l'hydrocarbonate, et l'eau des matières étrangères; cette dernière a été évaluée dans la première série d'expériences; on a par différence l'eau et l'acide carbonique de l'hydrocarbonate. Ainsi que nous l'avons déjà dit, la somme de ces deux corps est obtenue avec une exactitude suffisante, bien que l'eau des matières étrangères ne soit pas déterminée très-rigoureusement.

Acide carbonique.— L'évaluation de l'acide carbonique est faite par l'une des méthodes que nous avons décrites dans notre premier volume; on compare ensuite le nombre obtenu à la somme des poids de l'eau et de l'acide carbonique, et on déduit par différence la proportion de l'eau.

L'évaluation de l'acide carbonique ne peut pas être faite avec une exactitude certaine : les erreurs se trouvent reportées sur l'eau, qui est calculée par différence. Il est donc impossible de fixer la composition de l'hydrocarbonate de cuivre d'après les résultats obtenus sur un seul échantillon. Il faut multiplier les expériences et prendre les moyennes des résultats, après s'être assuré que les différences que présentent les nombres obtenus dans les diverses expériences sont faibles, et qu'elles ne dépassent pas la limite des erreurs qui peuvent être commises dans les déterminations de l'eau et de l'acide carbonique.

Examen d'un minerai. — Lorsqu'il s'agit d'évaluer la valeur commerciale d'un minerai, il n'est pas utile de faire des opérations chimiques nombreuses. Le point essentiel, et en même temps la partie la plus difficile de toutes les opérations, est le choix de l'échantillon; les cuivres carbonatés ne subissent pas la préparation mécanique; ils ont été seulement cassés et triés; aux morceaux des dimensions les plus diverses adhèrent des quantités très-variables de gangues terreuses. Il faut prendre des précautions spéciales dans le prélèvement de la prise d'essai.

L'examen minéralogique des morceaux fait connaître la nature de ces gangues terreuses, et, jusqu'à un certain point, leur proportion. Les matières étrangères intimement mélangées avec le carbonate de cuivre sont presque toujours en quantité très-faible,

Digitized by Google

et il suffit ordinairement de déterminer la teneur exacte en cuivre de l'échantillon qui a été prélevé comme prise d'essai.

On obtient assez rapidement le dosage exact du cuivre, en opérant de la manière suivante : on dissout 2 grammes du minerai dans l'acide chlorhydrique étendu, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, on pèse le sulfure de cuivre Cu^2S, calciné au rouge sombre à l'abri du contact de l'air.

Les minerais de cuivre carbonaté vert contiennent bien rarement des sulfates et des arséniates ; il est généralement inutile de faire la recherche du soufre et de l'arsenic.

HYDROSILICATES DE CUIVRE.

Les minéraux qui renferment principalement des silicates de cuivre hydratés sont assez nombreux, et plusieurs minéralogistes ont décrit des espèces minérales différentes. Une seule cependant, la *dioptase,* se présente en cristaux et avec une composition bien constante ; toutes les autres ont la texture compacte, et proviennent évidemment de l'altération de certains minerais de cuivre par les agents atmosphériques. Elles tiennent en mélange intime des proportions variables de matières étrangères, qui empêchent qu'on puisse reconnaître par l'analyse si leur composition est constante.

Les variétés non cristallisées ont reçu différents noms : *chrysocolle*, *sommervillite, kieselmalachite*, etc. ; il serait peut-être plus rationnel de les nommer *hydrosilicates de cuivre*, jusqu'à ce que des recherches ultérieures aient fait connaître des variétés distinctes.

Dioptase. — La dioptase a été trouvée à *Altyn-Tübé*, dans les steppes des Kirghis, et près de *Baubach*, dans le duché de Nassau : elle se présente en cristaux bien définis, déposés sur du quartz. La forme primitive est le rhomboèdre, dont l'angle est de 128°,24′. Les cristaux n'offrent qu'un seul clivage distinct : ils sont très-brillants, d'un beau vert-émeraude, un peu translucides aux angles. Ils rayent très-difficilement le verre ; leur densité est de 3,278 à 3,348. La dioptase porphyrisée est partiellement attaquée par l'acide azotique ; elle est facilement attaquée par l'acide chlorhydrique concentré et par l'acide sulfurique.

Digitized by Google

La composition de la dioptase est représentée par la formule $2SiO^3+3CuO+3HO$,

Silice	38,30
Oxyde de cuivre	50,30
Eau	11,40
	100,00

Dans les diverses analyses qui ont été faites, on a constaté la présence de quantités très-faibles d'alumine, d'oxyde de fer, de chaux et de magnésie : les nombres obtenus pour la silice, pour l'oxyde de cuivre et pour l'eau diffèrent très-peu de ceux que nous venons d'écrire. Nous citerons quelques exemples d'analyses faites sur des échantillons très-nettement cristallisés.

Silice	36,60...	36,85...	38,93
Oxyde de cuivre	48,89...	45,10...	49,51
Oxyde de fer	2,00...	»	»
Alumine	»	2,36...	»
Chaux	»	3,39...	»
Magnésie	»	0,22...	»
Eau	12,29...	11,52...	11,27
	99,78	99,44	99,71

Hydrosilicates de cuivre. — Les silicates de cuivre hydratés se présentent aux affleurements, ou à une faible profondeur au-dessous de la surface, dans un grand nombre de gisements de minerais de cuivre, principalement dans les filons de cuivre natif et de cuivre sulfuré. Les silicates ont la texture compacte, une couleur un peu variable, du bleu verdâtre au vert-émeraude. Leur dureté est assez faible; leur densité est comprise généralement entre 2,00 et 2,28. Ils sont assez facilement attaqués par les acides.

Ils sont mélangés, soit irrégulièrement, soit d'une manière intime, avec des corps divers : de l'hydrocarbonate de cuivre, du cuivre oxydulé ; du cuivre oxydé noir ; du peroxyde de fer hydraté ; du carbonate de chaux; des silicates d'alumine ou de magnésie.

Il est presque impossible, en raison de ce mélange de corps divers, de reconnaître par l'analyse la composition véritable des hydrosilicates de cuivre. Cependant on a pu constater, pour quelques échantillons à peu près purs, que la composition d'une

Digitized by Google

variété d'hydrosilicate ne s'éloigne pas beaucoup de celle que représente la formule $2SiO^3+3CuO+6HO$,

Silice	34,30
Oxyde de cuivre	45,20
Eau	20,50
	100,00

Les hydrosilicates se trouvent en quantités plus ou moins grandes, au lac Supérieur, dans l'Amérique du Sud, etc.; ils n'existent nulle part en assez grande abondance pour qu'on puisse les traiter seuls comme minerais. Nous citerons quelques exemples numériques, en indiquant la provenance des échantillons analysés.

	Siegen.	Sommerville.	Lac Supérieur.	Chili.	Oural.
Silice	40,00	35,40	37,85	40,09	9,66
Oxyde de cuivre	40,00	35,10	27,97	27,97	13,00
Oxyde de fer	»	1,00	8,90	4,94	59,00
Alumine	»	»	4,80	»	»
Chaux	»	»	»	1,49	»
Magnésie	»	»	»	0,78	»
Acide carbonique	8,00	»	»	»	»
Eau	12,00	28,50	20,00	24,73	18,00
	100,00	99,00	99,52	100,00	99,66

Le dernier échantillon, provenant de l'Oural, est d'une couleur brune très-foncée : on doit considérer le minéral comme un mélange de peroxyde de fer hydraté et d'hydrosilicate de cuivre; la composition de l'hydrosilicate diffère beaucoup de celle que nous avons citée précédemment.

Analyse. — Prenons pour exemple l'analyse d'un échantillon d'hydrosilicate compacte, contenant du cuivre carbonaté vert, de l'oxyde de fer et des silicates d'alumine, de chaux et de magnésie, complétement attaquable par l'acide chlorhydrique. L'analyse exige plusieurs séries d'opérations :

1° *Détermination de l'acide carbonique.* — On attaque de 2 à 3 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique; on reçoit l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium; on calcule l'acide carbonique d'après le poids du carbonate de baryte.

Cette opération ne présente aucune difficulté spéciale, le nom-

Digitized by Google

bre obtenu est suffisamment exact; mais il ne permet pas toujours de calculer la proportion du carbonate de cuivre. Il est, en effet, de toute impossibilité de reconnaître, à la vivacité de l'effervescence qui se produit par l'action d'un acide, si le minéral renferme seulement du carbonate de cuivre ou s'il contient, en outre, des carbonates alcalins terreux.

Si donc l'analyse indique la présence de la chaux seule, ou bien de la chaux et de la magnésie, on peut présumer que ces bases sont à l'état de silicates; on n'est pas en droit d'affirmer qu'elles ne sont pas en partie à l'état de carbonates.

Dans le cas où le minéral ne contient pas de terres alcalines, on peut attribuer la totalité de l'acide carbonique à l'hydrocarbonate de cuivre, et calculer, d'après l'acide carbonique, la proportion de l'eau et celle de l'oxyde de cuivre, qui entrent dans la composition du carbonate vert. Les deux nombres, calculés pour l'eau et pour l'oxyde de cuivre, sont un peu incertains, puisqu'ils sont affectés des erreurs qui ont pu être commises dans la détermination de l'acide carbonique.

2° *Évaluation de l'eau.* — On calcine 2 ou 3 grammes du minéral dans un creuset de porcelaine pesé d'avance; on opère sous le moufle ou dans une atmosphère oxydante; on pèse après refroidissement. La perte de poids représente l'eau et l'acide carbonique. La proportion de l'acide carbonique étant connue, on peut calculer l'eau avec assez d'approximation. On obtient ainsi l'eau de l'hydrosilicate, l'eau de l'hydrocarbonate, l'eau d'hydratation du peroxyde de fer et des silicates d'alumine, de chaux et de magnésie. Le nombre obtenu ne peut donc indiquer l'eau de l'hydrosilicate de cuivre que dans le cas où le minéral ne contient que des traces d'oxyde de fer, d'alumine, de chaux et de magnésie.

3° *Dosage de la silice et des oxydes.* — On attaque 3 grammes du minéral porphyrisé par l'acide azotique concentré, on évapore à sec, on reprend par l'acide chlorhydrique. On pèse la partie insoluble après l'avoir lavée, séchée et calcinée. Avant de considérer le poids obtenu comme représentant la silice, on doit s'assurer que la matière insoluble dans l'acide chlorhydrique se dissout entièrement dans une dissolution faible de potasse. Dans le cas où la liqueur alcaline laisse un résidu appréciable, il faut le laver à l'eau bouillante, le peser après calcination et l'analyser séparé-

Digitized by Google

ment. Ce résidu est ordinairement de l'argile incomplétement attaquée par les acides.

Pour les séparations et pour les dosages du cuivre, du fer, etc., on suit la marche que nous avons indiquée déjà à plusieurs reprises. On précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, on pèse le sulfure de cuivre Cu^2S. On chauffe la liqueur acide filtrée jusqu'à l'ébullition; on la filtre de nouveau afin de séparer le soufre. On fait passer le protoxyde de fer à l'état de peroxyde par l'action de l'acide azotique; on étend d'eau et on fait agir l'ammoniaque en grand excès; on conserve la liqueur ammoniacale. Le précipité est dissous dans l'acide azotique; la liqueur est évaporée à sec, le résidu chauffé à 180 degrés. Les terres alcalines que contient ce résidu calciné sont dissoutes par l'azotate d'ammoniaque en dissolution concentrée.

On réunit cette dissolution à la liqueur ammoniacale; on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et ensuite la magnésie par le phosphate de soude. On pèse l'alumine et l'oxyde de fer, après les avoir calcinés; on amène le fer à l'état métallique par l'action de l'hydrogène, on le dissout par l'acide azotique extrêmement étendu; on pèse enfin le peroxyde de fer, et on calcule l'alumine par différence, ou bien on pèse l'alumine insoluble dans l'acide azotique faible, lorsque le peroxyde de fer est en proportion beaucoup plus grande que celle de l'alumine.

Observations. — Le dosage du cuivre est fait avec exactitude; mais les déterminations des autres oxydes ne peuvent pas être effectuées très-rigoureusement, surtout lorsque le minéral n'en contient que de faibles quantités. De plus, on ne peut pas connaître à quelles combinaisons chimiques appartiennent l'alumine, la chaux et la magnésie; il n'est permis de faire une hypothèse que pour l'état chimique de l'oxyde de fer; il est très-probablement à l'état d'hydrate, mélangé avec l'hydrosilicate de cuivre. Les résultats numériques obtenus ne permettent donc pas, au moins pour la plupart des échantillons, de fixer la proportion de silice qui entre dans la composition de l'hydrosilicate de cuivre.

SULFATES DE CUIVRE.

On connaît plusieurs sulfates de cuivre, le sulfate neutre et des sous-sulfates; tous proviennent de l'altération des minerais sul-

Digitized by Google

furés par les agents atmosphériques, et leur composition est nécessairement variable avec la nature des minerais, avec les circonstances dans lesquelles l'altération s'est produite.

Sulfate neutre. — Le sulfate neutre se présente en cristaux bien définis, en stalactites à texture fibreuse, en masses concrétionnées à texture presque compacte ; les cristaux dérivent d'un prisme oblique ; l'angle des faces est de 123°,10′; les angles formés par la base avec les deux faces, sont de 109°,32′ et de 127°,40′. Les cristaux sont un peu translucides et leurs faces sont assez brillantes ; les stalactites et les masses concrétionnées ont peu d'éclat et sont opaques. La couleur est toujours le bleu très-beau ; la dureté est faible, la densité est de 2,213.

Les cristaux les plus purs contiennent seulement de l'acide sulfurique, de l'oxyde de cuivre et de l'eau, dans les proportions que représente la formule $SO^3CuO+5HO$.

Acide sulfurique	32,10
Oxyde de cuivre	31,80
Eau	36,10
	100,00

On a trouvé dans un grand nombre de cristaux une proportion appréciable d'oxyde de fer et de chaux. Dans quelques échantillons de stalactites et dans les masses concrétionnées, on a signalé la présence de l'hydrocarbonate de cuivre, de l'oxyde de fer, de l'alumine et de la chaux.

Le sulfate de cuivre existe en proportion très-notable dans les eaux qui s'écoulent des mines de cuivre anciennement exploitées ; ces eaux sont presque toujours notablement acides : elles contiennent, outre l'oxyde de cuivre, des quantités assez grandes d'oxydes métalliques, principalement de l'oxyde de fer et de l'oxyde de zinc, de la chaux et même un peu d'alumine ; elles renferment fréquemment de l'acide arsénique et de l'acide antimonique. Dans plusieurs localités, on extrait le cuivre de ces eaux vitrioliques, en les traitant par le fer métallique.

Le cuivre de cément qu'on obtient est assez impur ; le cuivre, en partie oxydé, est mélangé avec une forte proportion de sous-sels de peroxyde de fer ; il contient des arséniates et des antimoniates. Les anciennes mines, dans lesquelles les eaux

Digitized by Google

vitrioliques se présentent avec une certaine abondance, sont celles de *Rammelsberg* (bas Harz), de *Fahlun* (Suède), de *Riotinto* (Espagne), d'*Anglesea* et de *Wicklow* (Angleterre), etc.

Sous-sulfate.—Brochantite.—Ce minéral a été trouvé en petits cristaux dans diverses localités, au Mexique, à *Katherinenburg* (Sibérie), à *Reczbanya* (Hongrie), en Islande, etc... ; on l'a signalé également avec la texture terreuse. La forme primitive est le prisme rhomboïdal droit ; l'angle est de 104°,10′; la couleur est le vert-émeraude ; la densité varie de 3,80 à 3,91. Le minéral est à peu près insoluble dans l'eau, mais il se dissout très-aisément dans les acides et dans l'ammoniaque.

La brochantite en cristaux est fréquemment accompagnée d'hydrocarbonate vert, sans qu'il y ait mélange intime des deux espèces minérales. Le sous-sulfate terreux est, au contraire, presque toujours mélangé intimement avec l'hydrocarbonate.

On a trouvé dans quelques cristaux parfaitement nets seulement de l'acide sulfurique, de l'oxyde de cuivre et de l'eau, dans des proportions qui peuvent être représentées par la formule $SO^3+4CuO+3HO$:

Acide sulfurique	17,70
Oxyde de cuivre	70,30
Eau	12,00
	100,00

Dans un certain nombre d'échantillons cristallisés, on a constaté la présence des oxydes de zinc et de plomb. Le sous-sulfate amorphe du Mexique et celui de l'Amérique du Sud renferment en mélange intime une notable proportion d'hydrocarbonate de cuivre ; le sous-sulfate lui-même paraît se rapporter à la formule $SO^3+3CuO+3HO$, qui diffère beaucoup de celle qui est attribuée à la brochantite nettement cristallisée. Nous citerons un petit nombre d'exemples numériques de la composition des cristaux et du sous-sulfate amorphe.

	Reczbanya.		Mexique.	Pérou.
Acide sulfurique	17,13	17,42	17,40	21,55
Oxyde de cuivre	62,63	66,93	57,90	63,94
Oxyde de zinc	8,18	3,15	»	»
Oxyde de plomb	0,03	1,05	»	»
Eau	11,89	11,91	15,50	14,55
Hydrocarbonate de cuivre	»	»	7,40	traces
	99,86	100,46	98,20	100,04

Digitized by Google

Analyse. — Nous prendrons pour exemple d'analyse l'examen des eaux vitrioliques sortant d'une ancienne mine, contenant de l'acide sulfurique, des oxydes de cuivre, de fer, de zinc, de plomb, avec une faible proportion d'alumine, de chaux et d'acide arsénique. Ces différents corps doivent être dosés sur des volumes exactement mesurés : les résultats sont rapportés à 1 mètre cube des eaux.

Les divers dosages exigent plusieurs séries d'opérations.

1° *Dosage de l'acide sulfurique.* — On précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium, après avoir acidifié le liquide par l'acide chlorhydrique. La proportion de l'oxyde de plomb et celle de la chaux sont ordinairement assez faibles pour que le dosage puisse être fait avec une grande exactitude, et sans trop de difficultés.

2° *Évaluation de l'acide arsénique.* — On doit opérer sur un volume d'eau assez petit, afin de pouvoir évaluer l'arsenic en se servant de l'appareil de Marsh. On acidule par l'acide chlorhydrique : on ajoute à la liqueur environ $0^{gr},25$ de peroxyde de fer pur, dissous dans l'acide chlorhydrique ; on verse de l'ammoniaque en grand excès : le précipité, bien lavé, est traité par l'acide sulfurique, et le liquide est introduit dans l'appareil de Marsh. On évalue l'arsenic d'après l'intensité des taches : on cherche à constater l'absence de l'antimoine ; on calcule ensuite la proportion de l'acide arsénique.

Nous admettons que cette proportion est trop faible pour qu'il soit nécessaire de tenir compte de la présence de l'arsenic pour les séparations et pour les dosages des oxydes. Lorsque l'acide arsénique est en quantité appréciable, l'évaluation de l'arsenic est incertaine ; il faut appliquer aux eaux vitrioliques les procédés d'analyse que nous exposerons bientôt pour les arséniates de cuivre et pour les cuivres gris.

3° *Dosages des oxydes.* — On doit prendre, pour doser les oxydes, un volume un peu grand des eaux, car il est important d'obtenir au moins une approximation pour ceux des oxydes qui se trouvent en faible proportion. On acidifie par l'acide chlorhydrique, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, on étend progressivement d'eau à mesure que le réactif se trouve en plus grand excès. Lorsque la liqueur très-étendue émet une forte

Digitized by Google

odeur d'hydrogène sulfuré, on bouche la fiole, et on la laisse en repos pendant au moins vingt-quatre heures.

Le précipité contient, à l'état de sulfures, la totalité du cuivre et du plomb, ainsi que la majeure partie du zinc. Le fer, à l'état de protoxyde, l'alumine, la chaux et une petite quantité d'oxyde de zinc, restent en dissolution. On lave le précipité avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre.

Précipité. On fait sécher le précipité à la température de 100 degrés : on le sépare le plus possible du filtre ; on brûle le papier dans une capsule de porcelaine ; on dissout les cendres et le précipité par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique.

On fait agir l'acide sulfureux sur la liqueur acide, et on précipite le cuivre par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque : on pèse le cuivre à l'état de sulfure Cu^2S. Le dosage peut être très-exact, car les eaux vitrioliques renferment ordinairement très-peu d'oxyde de plomb.

Pour doser le zinc et le plomb qui restent dans la liqueur acide, on fait chauffer cette liqueur à l'ébullition jusqu'à ce que l'acide sulfureux soit entièrement expulsé : il se produit un précipité principalement composé de soufre : il provient de la décomposition des sulfocyanures par la chaleur : on ne doit pas le séparer par filtration ; on verse dans la liqueur de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque. Le plomb et le zinc sont entièrement précipités à l'état de sulfures.

Lorsque le dépôt est bien rassemblé, on décante la liqueur claire ; on la remplace par de l'eau ; on lave une seule fois les sulfures par décantation ; on les dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique, additionné d'une très-petite proportion d'acide azotique. On sépare alors par filtration le soufre qui n'est pas dissous ; on précipite le plomb par l'ammoniaque en excès et par l'oxalate d'ammoniaque. On pèse le plomb à l'état de sulfate.

L'oxyde de zinc reste seul dans la liqueur ammoniacale ; on conserve cette liqueur jusqu'à ce qu'on ait fait la séparation du reste de l'oxyde de zinc d'avec l'oxyde de fer, l'alumine et la chaux.

Liqueur chlorhydrique. On expulse l'hydrogène sulfuré par la chaleur ; on sépare le soufre par filtration, on fait passer le fer à l'état de peroxyde par l'action de l'acide azotique ; on ajoute de l'ammoniaque en excès,

Digitized by Google

et on porte la liqueur à l'ébullition. L'ammoniaque produit un précipité très-complexe : il contient la totalité de l'alumine et de l'oxyde de fer, avec une partie de l'oxyde de zinc et de la chaux. Il ne reste dans la liqueur ammoniacale qu'une très-petite quantité d'oxyde de zinc et de chaux.

Le précipité, bien lavé avec de l'eau très-légèrement ammoniacale, est traité par l'acide azotique : la liqueur est évaporée à sec, et le résidu calciné à 180 degrés environ, jusqu'à décomposition totale des azotates de fer et d'alumine. La matière ainsi calcinée modérément est chauffée à 100 degrés dans une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, qui dissout l'oxyde de zinc et la chaux, en laissant insolubles l'alumine et l'oxyde de fer.

On pèse ensemble l'alumine et l'oxyde de fer, calcinés au rouge ; on procède ensuite à leur séparation en suivant la marche que nous avons exposée plusieurs fois. Comme l'alumine est presque toujours en quantité très-petite, il est difficile d'obtenir pour cette base une approximation suffisante.

On réunit les trois liqueurs, qui contiennent, l'une de l'oxyde de zinc, les deux autres de la chaux et de l'oxyde de zinc : on acidule par l'acide acétique, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, qui précipite le zinc à l'état de sulfure : la chaux reste en dissolution. On lave le sulfure métallique avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré ; on grille le sulfure sous le moufle ; on pèse l'oxyde de zinc. Il ne reste plus à doser que la chaux, seule base fixe que renferme la liqueur acétique : on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur ; on filtre pour séparer le soufre ; on sature l'acide par l'ammoniaque, et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque : on pèse la chaux à l'état caustique.

Discussion des nombres obtenus. — On emploie, dans divers pays, deux méthodes différentes pour extraire le cuivre des eaux vitrioliques : la précipitation par l'hydrogène sulfuré, la précipitation par le fer métallique. La première méthode n'est applicable que dans des conditions spéciales, car il faut pouvoir produire l'hydrogène sulfuré à des prix très-bas : aussi emploie-t-on plus fréquemment le fer métallique pour précipiter le cuivre.

Lorsqu'il est possible de se servir de l'hydrogène sulfuré, on n'a que peu d'intérêt à connaître le degré d'acidité des eaux, ainsi que la proportion de l'alumine, de l'oxyde de fer et de la chaux : il importe principalement de déterminer le cuivre, et de

Digitized by Google

constater si l'oxyde de zinc et l'oxyde de plomb se trouvent dans les eaux en proportion notable. On peut donc, dans ce cas, simplifier beaucoup l'analyse que nous venons de décrire.

Il n'en est pas de même lorsqu'on doit employer le fer comme agent de précipitation : la consommation de fer dépend en partie du degré d'acidité des eaux : la pureté du cément est variable avec la nature et la proportion des oxydes que renferment les eaux. Il est donc nécessaire de faire l'analyse complète et, de plus, de discuter les résultats obtenus. Il faut comparer la proportion de l'acide sulfurique à celles des oxydes, afin de mettre en évidence l'excès plus ou moins grand de l'acide relativement aux oxydes. On calcule les quantités d'acide sulfurique qui formeraient des sulfates neutres avec les oxydes métalliques, avec l'alumine et avec la chaux : on retranche leur somme de la proportion d'acide indiquée par l'analyse : la différence représente le degré d'acidité des eaux.

PHOSPHATES DE CUIVRE.

On connaît plusieurs variétés de phosphate de cuivre, contenant des proportions différentes d'eau de combinaison : nous citerons seulement le *cuivre phosphaté*, le *cuivre hydrophosphaté*, et le *phosphate terreux*.

Cuivre phosphaté. — On a signalé ce phosphate à *Libethen* (Hongrie), à *Rheinbreitbach* (bords du Rhin), en Bolivie, au Chili, dans l'Oural, etc., il est ordinairement à la partie supérieure des gisements de cuivre pyriteux ou de cuivre carbonaté vert ; mais il ne provient probablement pas de l'altération des minerais pyriteux par les agents atmosphériques.

Il est presque toujours en cristaux assez nets ; quelquefois il se présente en masses à texture cristalline : il est rarement en petites masses fibreuses ou compactes. Sa couleur est le vert-olive un peu foncé, sa densité est de 3,60 à 3,80. Les cristaux ont un éclat résineux, et sont un peu translucides sur les angles ; leurs faces sont fréquemment un peu courbes. La forme primitive est le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 109°,10′.

Le cuivre phosphaté se dissout assez rapidement dans l'acide azotique, dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque.

Digitized by Google

On représente sa composition par la formule $PO^5+4CuO+HO$.

Acide phosphorique	29,70
Oxyde de cuivre	66,50
Eau	3,80
	100,00

Plusieurs analyses ont été faites sur des échantillons nettement cristallisés ; les nombres se rapprochent beaucoup de ceux que nous venons d'écrire ; cependant les différences ne sont pas toutes assez faibles pour qu'on puisse les attribuer à des erreurs commises dans les dosages. Nous citerons seulement trois exemples numériques : ils se rapportent à des échantillons provenant de *Libethen*.

Acide phosphorique	28,70	29,44	28,61
Oxyde de cuivre	63,90	66,94	65,89
Eau	7,40	4,00	5,50
	100,00	100,38	100,00

Si la première analyse est exacte, l'échantillon doit se rapporter à un phosphate contenant plus d'eau que les deux autres échantillons.

Cuivre hydrophosphaté. — Ce phosphate se présente en petits cristaux aciculaires, en masses cristallines, mamelonnées ou fibreuses. On l'a exploité comme minerai à la partie supérieure d'un filon de cuivre pyriteux auprès de *Rheinbreitbach* : il a été signalé au Chili et au Pérou, à peu près dans toutes les localités dans lesquelles on a trouvé le cuivre phosphaté. On doit peut-être attribuer au mélange des deux espèces minérales les variations qu'offrent les analyses, faites cependant sur des cristaux très-nets, pour les proportions de l'eau, de l'oxyde de cuivre et de l'acide phosphorique.

Les cristaux d'hydrophosphate se rapportent au prisme rhomboïdal oblique, dont l'angle est de 141 degrés : l'inclinaison de la base sur les faces latérales est de 112°,30′. Ils sont d'un vert assez foncé, un peu translucides ; leur éclat est adamantin, presque vitreux : ils sont assez durs pour rayer le spath fluor : leur densité est de 4,00 à 4,40. Ils sont rapidement solubles dans les acides et dans l'ammoniaque. Dans les masses cristallines ou concrétionnées la couleur est un peu moins foncée et l'éclat moins

Digitized by Google

prononcé. La composition paraît se rapporter à la formule $2(PO^5 + 5CuO) + 5HO$.

Acide phosphorique	24,30
Oxyde de cuivre	68,00
Eau	7,70
	100,00

Nous citerons quelques exemples numériques : les analyses ont été faites sur des échantillons nettement cristallisés, cependant les nombres obtenus n'offrent pas beaucoup de concordance :

	Rheinbreitbach.	Sibérie.	Libethen.
Acide phosphorique	24,70	23,75	20,40
Oxyde de cuivre	68,20	68,75	70,80
Eau	5,97	7,50	8,40
	98,87	100,00	99,60

Phosphate terreux. — Le phosphate terreux, dont la texture est quelquefois compacte ou légèrement cristalline, accompagne assez fréquemment les phosphates cristallisés. Il est d'un vert plus ou moins foncé ; son éclat est vitreux ; sa densité varie de 3,38 à 3,50. Sa composition est assez variable, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par les résultats numériques suivants :

	Hongrie.	Nischné-Tagilsk.	
Acide phosphorique	41,00	23,14	26,91
Oxyde de cuivre	39,20	66,86	62,58
Eau	16,80	10,00	10,71
	97,00	100,00	100,20

Observation. — On doit admettre, d'après le petit nombre d'exemples que nous venons de citer, que l'acide phosphorique, l'eau et l'oxyde de cuivre forment un assez grand nombre de composés minéraux différents, souvent mélangés en proportions variables dans les masses concrétionnées, cristallines, ou terreuses, et même dans les cristaux les plus nets. Ces mélanges rendent très-difficile la distinction minéralogique des phosphates de cuivre.

Analyse. — Nous décrirons très-rapidement l'analyse des phosphates de cuivre : elle n'offre aucune difficulté spéciale, autant du moins qu'il s'agit de cristaux bien nets : on ne doit

Digitized by Google

doser que l'acide phosphorique, l'oxyde de cuivre et l'eau. Pour les échantillons à texture cristalline, compacte ou terreuse, il faut de plus chercher à constater la présence ou l'absence des corps ou des minéraux étrangers; ce sont ordinairement l'hydrocarbonate vert, le peroxyde de fer et le quartz.

Prenons comme exemple un échantillon terreux, contenant un peu de cuivre carbonaté, de peroxyde de fer et de quartz. L'analyse exige trois séries d'opérations.

Dans la première, on évalue l'acide carbonique, ce qui permet de calculer approximativement la proportion du cuivre carbonaté vert, mélangé avec le phosphate.

Dans la seconde, on détermine la perte de poids que le minéral éprouve par calcination : on opère dans une capsule de porcelaine pesée d'avance, et sous le moufle. La perte de poids comprend l'acide carbonique et l'eau combinée avec le peroxyde de fer, avec le carbonate et avec le phosphate. On a déjà déterminé l'acide carbonique et calculé l'eau qui entre dans la composition de l'hydrocarbonate : on peut donc évaluer par différence l'eau qui est combinée avec le peroxyde de fer et avec le phosphate de cuivre.

Dans la troisième, on dose l'acide phosphorique, l'oxyde de cuivre et le peroxyde de fer. On attaque 3 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique faible; on pèse le quartz qui reste insoluble ; dans la liqueur acide, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré : on pèse le sulfure Cu^2S. La dissolution chlorhydrique filtrée contient une quantité d'hydrogène sulfuré assez grande pour qu'en saturant par l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, tout le fer soit précipité à l'état de sulfure. On lave ce sulfure avec de l'eau chargée d'un peu de sulfhydrate, on le transforme en peroxyde et on pèse le peroxyde après calcination.

Pour le dosage de l'acide phosphorique, on doit décomposer le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique [1], on expulse l'hydrogène sulfuré en faisant chauffer à l'ébullition ; on sépare le soufre par filtration; on précipite ensuite l'acide phosphori-

[1] Il est toujours très-prudent de vérifier que le précipité de soufre ne renferme pas une proportion appréciable d'arsenic. En cas de présence de l'arsenic, il faudrait recommencer l'analyse en suivant une marche différente.

Digitized by Google

que par le sulfate de magnésie ammoniacal et par l'ammoniaque. On pèse le phosphate de magnésie.

Ce mode de dosage n'est pas susceptible de beaucoup d'exactitude, il est indispensable de calculer l'acide phosphorique par différence, en retranchant du poids du minéral mis en expérience la perte par calcination, l'oxyde de fer et l'oxyde de cuivre : on adopte le nombre calculé toutes les fois qu'il diffère peu de celui que donne le dosage de l'acide phosphorique. Lorsque la différence est un peu forte, on doit craindre d'avoir commis quelques erreurs dans l'analyse, il est prudent de recommencer toutes les opérations.

L'interprétation des résultats est assez difficile lorsque l'échantillon renferme quelques centièmes de peroxyde de fer, car on ne sait pas à quel état chimique se trouve cet oxyde : il peut être à l'état d'hydrate ou à l'état de phosphate hydraté. La présence du peroxyde de fer empêche donc de mettre en évidence la composition du phosphate de cuivre hydraté.

Pour les échantillons qui ne contiennent pas d'oxyde de fer, mais qui renferment de l'hydrocarbonate de cuivre, on n'arrive pas non plus à déterminer exactement la composition du phosphate : on doit, en effet, calculer l'eau et l'oxyde de cuivre du carbonate d'après le dosage de l'acide carbonique et d'après la composition probable de l'hydrocarbonate. Le dosage de l'acide carbonique n'est jamais très-rigoureux, on n'obtient donc que des approximations pour l'eau et pour l'oxyde de cuivre de l'hydrophosphate.

Ces difficultés ne se présentent pas pour les échantillons cristallisés, qui renferment seulement de l'eau, de l'acide phosphorique et de l'oxyde de cuivre.

ARSÉNIATES DE CUIVRE.

On trouve des minéraux à texture terreuse, généralement très-complexes, contenant beaucoup d'acide arsénique et d'oxyde de cuivre, aux affleurements de tous les filons qui renferment du cuivre gris : ce sont évidemment des produits d'altération des minerais par les agents atmosphériques; il est généralement impossible de fixer leur composition minéralogique.

On a signalé dans un grand nombre de localités des arséniates

Digitized by Google

en cristaux très-nets, en lamelles, en masses à texture cristalline, concrétionnée ou fibreuse, dont la formation ne peut pas être attribuée aux agents atmosphériques. Ils se rapportent à plusieurs espèces minérales bien définies, quelquefois mélangées entre elles, ou bien avec des phosphates de cuivre. Les plus beaux échantillons d'arséniates proviennent des Cornouailles, du Cumberland, de la Thuringe, du Tyrol, du Banat, de la Sibérie et du Chili. On distingue, en minéralogie, les espèces suivantes : l'*olivénite*, l'*érinite*, la *liroconite*, l'*aphanèse* et l'*euchroïte*.

Olivénite. — Cette variété se présente en petits cristaux prismatiques allongés, ou en octaèdres très-aigus, en aiguilles très-déliées, ou bien en masses concrétionnées et fibreuses à surface veloutée. Sa couleur est le vert-olive très-foncé, son éclat est un peu vitreux ; la densité varie de 4,10 à 4,40. La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 110°47′ : les formes les plus ordinaires sont le prisme très-allongé et l'octaèdre très-aigu. La composition de l'olivénite se rapporte à la formule $ASO^5 + 4CuO + HO$.

Acide arsénique	40,69
Oxyde de cuivre	56,12
Eau	3,19
	100,00

Presque tous les échantillons renferment une certaine proportion d'acide phosphorique.

Nous citerons quelques exemples numériques : les analyses ont été faites sur des échantillons provenant du Cornouailles, cristallisés ou à texture fibreuse.

Acide arsénique	36,71	33,50	39,90	40,61
Acide phosphorique	3,36	5,96	»	»
Oxyde de cuivre	56 43	56,38	56,20	54,98
Eau	3,50	4,16	3,90	4,41
	100,00	100,00	100,00	100,00

Erinite. — Cet arséniate est ordinairement en lamelles assez brillantes, d'un éclat un peu résineux ; sa couleur est le vert-émeraude ; sa densité est de 4,043. Il est rarement en cristaux un peu nets ; quelquefois il se présente avec la texture fibreuse.

Digitized by Google

La forme primitive des cristaux est un rhomboèdre aigu, dont l'angle est de 69°48′ : la forme la plus ordinaire est celle de petites tables à six faces, d'une très-faible épaisseur. L'érinite accompagne fréquemment les autres arséniates de cuivre ; on l'a signalée dernièrement en lamelles dans le cuivre sulfuré vitreux de la Californie. La composition de l'érinite est représentée par la formule $ASO^5 + 6CuO + 12HO$.

Acide arsénique	24,95
Oxyde de cuivre	51,62
Eau	23,43
	100,00

On a constaté dans plusieurs échantillons la présence de l'acide phosphorique et de très-petites quantités d'oxyde de fer et d'alumine. Les analyses qui ont été faites jusqu'à présent n'ont pas donné des nombres très-concordants ; nous ne citerons que deux exemples numériques : les analyses ont été faites sur des échantillons du Cornouailles.

Acide arsénique	21,31	19,35
Acide phosphorique	»	1,29
Oxyde de cuivre	58,71	52,92
Alumine	»	1,80
Eau	19,48	23,94
	99,50	99,30

Liroconite. — Cet arséniate est assez rare ; il se présente en cristaux assez nets, dont les faces sont un peu courbes. Ils sont d'un très-beau bleu ; leur éclat est résineux ; la densité est de 2,882. La forme primitive est un prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 105°7′ : la forme la plus ordinaire est l'octaèdre très-surbaissé.

La composition de la liroconite est trop complexe pour qu'on puisse la représenter par une formule : dans tous les échantillons analysés, on a trouvé des acides arsénique et phosphorique, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de cuivre et une très-forte proportion d'eau. Il est à remarquer que ce minéral se dissout intégralement dans l'ammoniaque ; il se dissout même dans ce réactif plus rapidement que les autres variétés d'arséniates de cuivre. Nous citons, comme exemples de la composition

Digitized by Google

de la liroconite, les résultats obtenus dans l'analyse de trois échantillons provenant du Cornouailles.

Acide arsénique	23,05	22,22	23,40
Acide phosphorique	3,73	3,49	3,24
Oxyde de cuivre	36,38	37,18	37,40
Alumine	10,85	9,68	10,09
Oxyde de fer	0,98	»	»
Eau	25,01	25,49	25,44
	100,00	98,06	99,57

Aphanèse. — Ce minéral a été signalé seulement dans le Cornouailles et dans l'Erzgebirge; il est d'un vert bleuâtre très-foncé; son éclat est résineux; sa densité est de 4,312. Il est très-rarement en cristaux isolés; les échantillons présentent le plus souvent des lames ou des écailles à surfaces courbes. Sa forme primitive paraît être le prisme rhomboïdal oblique. Sa composition est assez bien représentée par la formule $ASO^5 + 6CuO + 3HO$:

Acide arsénique	30,28
Oxyde de cuivre	62,62
Eau	7,10
	100,00

Deux analyses faites sur des échantillons du Cornouailles ont donné :

Acide arsénique	29,71	27,09
Acide phosphorique	0,64	1,50
Oxyde de cuivre	60,00	62,80
Oxyde de fer	0,39	0,49
Eau	7,64	7,57
	98,38	99,45

Le premier de ces deux échantillons contient en outre un peu de chaux et de silice.

Euchroite. — Cet arséniate n'a encore été trouvé qu'à *Libethen* (Hongrie) en petits cristaux disséminés dans des micaschistes. Il est d'un beau vert-émeraude; sa densité est de 3,39. La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 117°20′. La composition de l'euchroïte est représentée par la formule $ASO^5 + 4CuO + 7HO$.

Acide arsénique	34,15
Oxyde de cuivre	47,15
Eau	18,70
	100,00

Digitized by Google

On n'a pas signalé la présence de l'acide phosphorique dans les échantillons qui ont été analysés. Nous ne citerons qu'un petit nombre d'exemples numériques :

Acide arsénique.....	33,02.....	34,42.....	33,22
Oxyde de cuivre.....	47,85.....	46,97.....	48,09
Eau.....	18,80.....	19,31.....	18,39
	99,67	100,70	99,70

Analyse. — Nous prendrons comme exemple l'analyse d'un échantillon d'arséniate bleu, contenant de l'acide phosphorique et de l'alumine, nous supposerons qu'on peut consacrer à l'analyse un poids suffisant du minéral, de 5 à 6 grammes, ce qui permet d'en employer une partie pour la détermination spéciale de l'eau : sur l'autre partie, on dose les deux acides et les deux oxydes.

Détermination de l'eau. — On fait un mélange intime du minéral porphyrisé avec deux fois son poids de litharge récemment fondue et réduite elle-même en poudre très-fine; on place ce mélange dans un creuset de porcelaine exactement pesé; on chauffe jusqu'à fusion sous le moufle. On pèse après refroidissement : la perte de poids donne l'eau de l'arséniate. L'addition de la litharge n'est pas indispensable; cependant plusieurs arséniates de cuivre hydratés perdent une partie de leur acide, lorsqu'on les calcine seuls à une température un peu élevée; il est toujours prudent d'ajouter de la litharge afin de n'avoir pas à craindre de perdre de l'arsenic.

Dosages des acides et des oxydes. — On dissout 3 grammes du minéral dans l'acide chlorhydrique; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide et on laisse ce réactif agir pendant au moins vingt-quatre heures. Tout le cuivre est précipité avec une partie seulement de l'arsenic : l'alumine, l'acide phosphorique et une partie de l'arsenic restent en dissolution.

On lave le précipité par décantations; on le dissout dans l'eau régale et on ajoute à la liqueur acide de l'ammoniaque et du sulfhydrate. Le sulfure d'arsenic est dissous; le cuivre est précipité à l'état de sulfure. On lave ce précipité avec de l'eau chargée de sulfhydrate, afin d'enlever au sulfure de cuivre la totalité du sulfure d'arsenic. On pèse le sulfure de cuivre, après calcination au rouge sombre à l'abri du contact de l'air.

Digitized by Google

On conserve la dissolution (*a*) de l'arsenic dans le sulfhydrate jusqu'à ce qu'on ait effectué la séparation de l'alumine, de l'acide phosphorique et de la portion de l'arsenic qui n'a pas été précipitée par l'hydrogène sulfuré.

On chauffe la liqueur chlorhydrique pour expulser l'hydrogène sulfuré ; le soufre qui se dépose est accompagné d'un peu de sulfure d'arsenic : on lave ce dépôt avec de l'eau pure, on le reçoit sur un filtre et on le traite, sur le filtre même, par du sulfhydrate, de manière à dissoudre le sulfure d'arsenic ; on réunit cette dissolution à la première (*a*).

Il reste dans la liqueur acide l'alumine, l'acide phosphorique et une certaine quantité d'acide arsénique ou d'acide arsénieux. On sature l'acide chlorhydrique par du carbonate de baryte pur, en évitant d'en employer un excès. On fait chauffer pendant plusieurs heures, afin d'expulser l'acide carbonique, et on laisse en repos jusqu'à ce que le précipité se soit parfaitement rassemblé : on le lave à plusieurs reprises, et par décantation, avec de l'eau bouillante. Ce précipité est très-complexe ; il contient : la totalité de l'alumine, de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique et de l'acide arsénieux que renfermait la liqueur chlorhydrique ; une proportion assez forte de baryte combinée avec l'alumine et avec les acides : une petite quantité de carbonate de baryte.

On le dissout dans l'acide azotique ; on ajoute une proportion convenable d'acide sulfurique ; on évapore lentement, de manière à en expulser entièrement l'acide azotique ; on verse du sulfate d'ammoniaque en dissolution concentrée, et ensuite de l'alcool : on lave avec de l'alcool la matière insoluble. La liqueur alcoolique contient les acides arsénique[1] et phosphorique : la matière insoluble dans l'alcool renferme des sulfates simples ou doubles de baryte, d'ammoniaque et d'alumine.

On fait bouillir ces sulfates dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude : on lave longtemps la partie insoluble avec de l'eau bouillante ; on la dissout dans l'acide azotique, on évapore à siccité ; on fait chauffer le résidu vers 180 degrés pendant un temps suffisant pour que l'azotate d'alumine soit entièrement décomposé ; on traite la matière calcinée,

[1] L'acide arsénieux a été transformé en acide arsénique par l'action oxydante de l'acide azotique.

Digitized by Google

d'abord par l'eau bouillante, ensuite par une dissolution presque saturée d'azotate d'ammoniaque, chauffée à l'ébullition. L'alumine seule reste insoluble; on la pèse après calcination.

Il reste à examiner la liqueur alcoolique, qui renferme les deux acides de l'arsenic et du phosphore. On ajoute une grande quantité d'eau; on expulse l'alcool en faisant chauffer doucement et longtemps : on sature les acides par l'ammoniaque; on verse du sulfhydrate d'ammoniaque et on laisse ce réactif agir pendant plusieurs heures. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique : après avoir bien lavé le précipité, soufre et sulfure d'arsenic, on le traite par le sulfhydrate et on réunit la dissolution à celle (*a*) obtenue dans les opérations précédentes, qui contient le reste de l'arsenic. On procède enfin à la détermination de l'acide phosphorique dans la liqueur chlorhydrique et à celle de l'arsenic dans la dissolution du sulfure d'arsenic dans le sulfhydrate.

Observations. — Toutes ces opérations sont longues et délicates : les nombres obtenus pour les acides arsénique et phosphorique sont très-peu rigoureux; on n'obtient des déterminations suffisamment exactes que pour l'eau et pour l'oxyde de cuivre. Nous ferons observer que les principales difficultés résultent de la présence de l'alumine. Lorsqu'il s'agit d'un arséniate ne contenant pas d'alumine, on peut employer l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque pour séparer le cuivre des acides arsénique et phosphorique, les opérations sont bien moins longues et les déterminations des deux acides sont notablement moins inexactes.

SULFURES DE CUIVRE.

On connaît dans la nature les deux sulfures de cuivre qui sont produits dans les laboratoires. Le sulfure CuS est très-rare, et paraît avoir été produit dans des conditions bien différentes de celles dans lesquelles se sont formés les minéraux et les minerais métalliques; on l'a trouvé en écailles très-minces à la surface de la lave au Vésuve, en petites masses sphéroïdales à *Badenweiller* (Thuringe), etc.

Nous insisterons un peu sur le sulfure Cu^2S, qui est seul désigné en minéralogie et en métallurgie sous le nom de cuivre sulfuré. Il se trouve dans un grand nombre de localités en petits

Digitized by Google

cristaux, en veines ou en veinules, tantôt dans les gangues terreuses de filons qui ne renferment pas d'autres minéraux, tantôt dans le cuivre pyriteux, dans le cuivre gris, etc.

Dans les filons de cuivre sulfuré, il y a presque toujours mélange assez intime du sulfure avec du quartz, avec de l'argile, et c'est ce mélange qui forme des veines ou des veinules dans le remplissage quartzeux des filons.

Lorsque, au contraire, le cuivre sulfuré accompagne d'autres espèces minérales du cuivre, il n'y a presque jamais mélange intime; souvent même la séparation des minéraux différents est assez nette pour qu'on puisse supposer que les diverses espèces minérales ne sont pas contemporaines.

Le cuivre sulfuré cristallisé n'a été rencontré que dans un petit nombre de mines du Cornouailles et de l'Amérique du Nord. Le cuivre sulfuré compacte existe en veines assez puissantes en Sibérie, au Chili, en Californie, dans le Cornouailles, etc. Il constitue un minerai de cuivre toujours très-riche, donnant du cuivre très-pur lorsqu'il n'est pas accompagné d'arséniate de cuivre, de cuivre gris, etc.

La forme primitive des cristaux est le prisme régulier à six faces : les cristaux portent presque tous de nombreuses modifications, et sont fréquemment maclés; leurs faces sont un peu brillantes, mais l'éclat se ternit assez promptement à l'air.

Le cuivre sulfuré à texture compacte est presque toujours terne à la surface, un peu brillant à la cassure fraîche. La couleur varie du gris foncé au noir ; le sulfure se laisse facilement couper au couteau, ce qui permet de le distinguer aisément de plusieurs autres minéraux qui ont à peu près la même couleur. La densité varie de 5,50 à 5,80.

On a publié de nombreuses analyses faites sur des cristaux bien nets; dans toutes, les résultats sont assez bien représentés par la formule Cu^2S. Nous citerons quelques exemples :

	Siegen.	Norwége.	Toscane.	Chili.
Soufre.....	19,00.....	20,36.....	20,50.....	21,81
Cuivre.....	79,50.....	79,12.....	76,54.....	74,71
Fer.....	0,75.....	0,28.....	1,75.....	3,33
	99,25	99,76	98,79	99,85

Il est probable que le fer se trouve à l'état de cuivre pyriteux,

Digitized by Google

intimement mélangé avec le sulfure de cuivre. Dans les minerais compactes, la proportion de fer est ordinairement un peu plus forte; la teneur en cuivre est extrêmement variable avec les mélanges intimes ou irréguliers des matières terreuses et des divers minéraux du cuivre.

Cuivre sulfuré en cristaux.

Analyse. — L'analyse des échantillons cristallisés, contenant seulement du cuivre, du fer et du soufre, peut être faite très-exactement en deux séries d'opérations, l'une pour la détermination du soufre, l'autre pour les dosages du cuivre et du fer.

Détermination du soufre. — On attaque 1 gramme du minéral porphyrisé par l'eau régale bouillante : on arrive assez aisément à faire passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique; lorsque ce résultat est atteint, on étend d'eau, on verse du chlorure de barium ; on lave et on purifie le sulfate de baryte avec les précautions que nous avons fait connaître dans notre premier volume ; on le pèse après calcination.

Dosages du fer et du cuivre. — Pour doser les deux métaux, on traite 2 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique, en ajoutant de temps en temps un peu d'acide azotique : on étend d'eau ; on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré ; on pèse le sulfure Cu^2S, calciné à l'abri du contact de l'air. Dans la liqueur acide, on n'a plus que le fer à doser ; après avoir expulsé l'hydrogène sulfuré par la chaleur et séparé le soufre par filtration, on fait passer le fer à l'état de peroxyde, et on précipite cet oxyde par l'ammoniaque ; on pèse le peroxyde de fer calciné.

Cuivre sulfuré compacte.

L'examen des minerais compactes doit être fait de la même manière, lorsque ces minerais ne contiennent pas d'arsenic, c'est-à-dire lorsque le cuivre sulfuré est mélangé seulement avec du quartz, et accompagné de minéraux tels que le cuivre pyriteux et le cuivre carbonaté. On n'a pas d'intérêt à déterminer les proportions des diverses espèces minérales du cuivre (ce qui d'ailleurs serait à peu près impossible), et on dose seulement, dans deux séries d'opérations, le quartz, le soufre, le fer et le cuivre.

Le cuivre sulfuré compacte est quelquefois accompagné d'arséniate de cuivre ou de cuivre gris; la présence de l'arséniate est facile à constater par les caractères minéralogiques; celle du cuivre gris ne se distingue pas toujours aussi aisément, et d'ailleurs

Digitized by Google

il est rarement possible de se rendre compte, d'après les caractères de l'échantillon, de la proportion du cuivre gris.

Avant de commencer l'analyse, il importe de constater si l'arsenic est en proportion assez forte pour avoir de l'influence sur les opérations. On attaque 1 gramme de minerai par l'eau régale : on ajoute 0g,20 environ de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique : on sature par l'ammoniaque ; on cherche l'arsenic dans le précipité après l'avoir bien lavé. On traite le précipité par l'acide sulfurique et on essaye la liqueur acide dans l'appareil de Marsh.

Lorsque les taches sont assez faibles, on obtient l'évaluation de l'arsenic ; on ne tient pas compte de sa présence pour les dosages de la gangue, du soufre et des métaux.

Lorsque le cuivre sulfuré contient une proportion notable de cuivre gris ou d'arséniate de cuivre, il faut, pour son analyse, suivre la marche que nous indiquerons bientôt pour les cuivres gris.

Cuivre sulfuré argentifère. — Le cuivre sulfuré contient quelquefois un peu d'argent : dans la plupart des gisements exploités, la proportion de l'argent est très-faible ; on ne peut évaluer le métal précieux que par des essais faits par la voie sèche. Dans certains échantillons de cuivre sulfuré, dans lesquels les essais indiquent une faible quantité d'argent, ce métal paraît être dans le cuivre gris qui accompagne le cuivre sulfuré. Dans d'autres, au contraire, la proportion de l'argent est assez forte, et les échantillons contiennent un mélange, en proportions très-variables, de cuivre sulfuré et d'une combinaison bien définie du sulfure d'argent avec le sulfure de cuivre.

Ce sulfure double a été trouvé dans un petit nombre de localités, en Sibérie, en Silésie, et dans plusieurs mines du Chili. On le désigne ordinairement sous le nom de *stromeyerine*. Il est d'un gris presque noir, tendre et se laissant couper au couteau comme le sulfure de cuivre ; sa densité est de 6,20 à 6,30.

On a trouvé quelques cristaux bien nets, mais ils sont fort rares : la forme cristalline est la même que celle du cuivre sulfuré. Sa composition est représentée par la formule $AgS + Cu^2S$.

Argent	53,10
Cuivre	31,10
Soufre	15,80
	100,00

Digitized by Google

Les cristaux de Sibérie et de Silésie contiennent ce sulfure double presque pur ; ils renferment le soufre, l'argent et le cuivre dans les proportions que nous venons d'écrire ; ils ne contiennent qu'une très-faible quantité de fer. Les échantillons provenant de l'Amérique du Sud renferment à l'état de mélange intime le sulfure de cuivre et le sulfure double.

	Sibérie.	Silésie.	Chili.	Chili.
Soufre....	15,78.....	15,92.....	21,41.....	17,83
Argent....	52,27.....	52,71.....	12,08.....	28,79
Cuivre....	30,48.....	30,95.....	63,98.....	53,38
Fer.....	0,33.....	0,24.....	2,53.....	»
	98,86	99,82	100,00	100,00

Sulfure double de cuivre et d'étain. — Étain pyriteux. — Ce minéral a été trouvé seulement au Cornouailles, dans l'Erzgebirge et au Mexique, en petites masses à texture faiblement lamellaire, à cassure irrégulière, d'un gris d'acier tirant sur le jaune : leur densité est comprise entre 4,30 et 4,70. Ces lamelles ont une composition assez complexe ; elles contiennent, à l'état de sulfures du fer, du cuivre et de l'étain ; de plus, elles sont presque toujours mélangées d'une manière assez intime avec divers sulfures métalliques, avec de la blende, de la pyrite de fer et du cuivre pyriteux. En raison de ces mélanges, il est à peu près impossible de reconnaître s'il existe véritablement une espèce minérale, exclusivement composée de soufre, d'étain et de cuivre.

Nous citerons quelques exemples numériques : les analyses ont été faites sur des échantillons choisis, séparés autant que possible des sulfures étrangers.

	Cornouailles.		Erzgebirge.
Soufre.....	30,50.....	29,93.....	29,05
Etain.....	25,50.....	31,62.....	25,65
Cuivre.....	30,00.....	23,55.....	29,38
Fer.....	12,00.....	4,79.....	6,24
Zinc.....	»	10,11.....	9,66
	98,00	100,00	99,98

Sulfure double de cuivre et de bismuth. — Ce minéral est extrêmement rare ; il a été trouvé en petits prismes striés, assez brillants et d'une couleur grise assez foncée, dans la mine de

Digitized by Google

Tannenbaum, à Johanngeorgenstadt. L'analyse d'un échantillon a donné les nombres suivants :

Soufre	18,83
Cuivre	18,71
Bismuth	62,16
	99,70

Ils correspondent assez exactement à la formule $Cu^2S + Bi^2S^3$.

Sulfure double de cuivre et d'antimoine. — Ce sulfure a été signalé seulement dans une seule localité, à *Wolfsberg* (Harz), en petits cristaux prismatiques, disséminés dans une gangue de quartz, accompagnés de galène et de pyrite de fer. Ils sont un peu brillants, d'un gris d'acier, très-fragiles ; leur densité est de 4,748.

L'analyse d'un échantillon assez net a donné les nombres suivants :

Soufre	26,34
Antimoine	46,81
Cuivre	24,46
Fer	1,39
Plomb	0,56
	99,56

En admettant que le fer et le plomb se trouvent à l'état de galène et de pyrite de fer, on est conduit à représenter la composition du minéral par la formule $Cu^2S + Sb^2S^3$, analogue à celle du sulfure bismuthique.

CUIVRE PYRITEUX.

Le cuivre pyriteux est le minerai de cuivre le plus abondant : il se présente dans tous les pays du monde et dans les conditions les plus diverses. Il se trouve en mouches ou en veinules inexploitables, dans un grand nombre de filons quartzeux, dans des couches de grès, dans des bancs calcaires, dans des schistes et même dans la houille.

Il forme des veines plus ou moins puissantes et continues dans des filons dont le remplissage principal est le quartz, le carbonate de chaux, le sulfate de baryte, le fer carbonaté. Dans ces filons,

Digitized by Google

le cuivre pyriteux est accompagné, souvent même intimement mélangé, de pyrite de fer, de pyrite arsénicale, de blende, de galène, de cuivre gris, etc.; ces sulfures sont quelquefois aurifères et argentifères.

Le cuivre pyriteux se trouve disséminé en proportion très-variable dans des amas très-puissants de pyrites de fer : les gisements les plus puissants sont dans la région de *Riotinto* et *Huelva*, en Espagne et en Portugal, non loin de la frontière de ces deux royaumes. Dans ces amas la masse minérale est composée presque exclusivement de pyrites de fer; la pyrite arsénicale, la blende, les gangues terreuses sont en proportion très-faible. La teneur en cuivre est presque toujours très-faible et ne s'élève que rarement au-dessus de 5 pour 100, tandis que dans certaines parties des amas l'analyse indique à peine des traces de cuivre.

D'autres amas, ou des filons très-importants, sont exploités à *Agordo* (Vénétie), à *Fahlun* (Suède), dans le Cornouailles, en Irlande, dans l'Amérique du Sud, dans les États-Unis de l'Amérique du Nord, au Canada, en Toscane, etc.

Le cuivre pyriteux est assez rarement en cristaux très-nets ; il a le plus ordinairement la texture cristalline ; sa couleur est le jaune de bronze, dont la teinte est variable avec la proportion de pyrite de fer en mélange intime : il a l'éclat métallique. La couleur et l'éclat sont modifiés par une longue exposition au contact de l'air ; le minéral devient d'un brun presque terne, ou bien présente à la surface des irisations analogues à celles du cuivre panaché.

Aux affleurements des filons et des amas qui contiennent du cuivre pyriteux, l'altération par les agents atmosphériques s'observe jusqu'à une certaine profondeur ; il ne reste ordinairement que du cuivre carbonaté bleu ou vert, et du peroxyde de fer hydraté.

La densité et la dureté du cuivre pyriteux varient beaucoup avec la proportion de pyrite de fer mélangée ; dans les échantillons à peu près purs, la dureté n'est pas de beaucoup supérieure à celle du carbonate de chaux ; la densité est comprise entre 4,10 et 4,30. Les cristaux ont pour forme primitive le prisme droit à base carrée, dans lequel le rapport de la hauteur au côté de la base est de 7 : 5. Les cristaux les plus ordinaires sont des tétraèdres, avec ou sans modifications sur les angles. Ces tétraèdres diffèrent très-peu de ceux qui dérivent du cube.

Le cuivre pyriteux pur n'est pas attaqué par l'acide chlorhy-

Digitized by Google

drique et par les autres acides non oxydants ; lorsqu'on le traite par l'acide azotique étendu, le fer et le cuivre sont rapidement dissous en totalité, mais le soufre se sépare presque entièrement, sans être acidifié. Par l'acide azotique concentré, par l'eau régale chauffée à l'ébullition, on parvient très-difficilement à faire passer tout le soufre à l'état d'acide sulfurique.

Les dissolutions chlorhydriques de peroxyde de fer et d'oxyde de cuivre attaquent assez bien le cuivre pyriteux lorsqu'il a été convenablement porphyrisé ; l'action est toujours plus rapide et plus facilement complète lorsque l'air peut arriver aisément à la surface des liqueurs. Par l'action de ces dissolutions acides, le fer et le cuivre du minéral se dissolvent, le soufre est séparé à peu près en entier ; il se produit à peine des traces d'acide sulfurique.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque n'exercent aucune action sur le cuivre pyriteux, à l'abri du contact de l'air. Les liqueurs ammoniacales qui contiennent de l'oxyde de cuivre agissent au contraire comme un réactif oxydant faible, et dissolvent au moins une partie du cuivre du minéral. Au contact de l'air leur action est beaucoup plus énergique. De même aussi, le cuivre pyriteux porphyrisé, imprégné d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque, s'oxyde assez promptement à l'air.

Le cuivre pyriteux est partiellement décomposé par la chaleur : chauffé au rouge vif dans un creuset de porcelaine bien fermé, il perd environ 9 pour 100 de son poids de soufre ; il se transforme en une matte analogue à celles qu'on obtient dans certaines opérations du traitement métallurgique. La composition du cuivre pyriteux pur est représentée par la formule $Cu^2S + Fe^2S^3$.

Cuivre	34,80
Fer	29,90
Soufre	35,30
	100,00

On a publié les résultats d'un grand nombre d'analyses faites sur des cristaux très-nets ; les nombres obtenus diffèrent généralement très-peu de ceux que nous venons d'écrire ; nous en citerons quelques exemples.

	Norwége.	Toscane.	Finlande.	Cornouailles.
Soufre	33,88	36,16	36,33	35,50
Cuivre	32,65	32,79	32,20	34,25
Fer	32,77	29,75	30,03	30,00
Quartz	0,32	0,86	2,23	»
	99,62	99,56	100,79	99,75

Digitized by Google

Ces nombres se rapportent à l'espèce minérale à très-peu près pure ; quant aux minerais qui sont traités dans les usines, ils présentent une telle diversité de richesse en cuivre et de composition, que nous devons renoncer à donner des exemples numériques.

Analyse. — La marche qu'il convient de suivre dans l'examen d'un échantillon de cuivre pyriteux, les précautions qu'il faut prendre dans les diverses opérations, varient beaucoup avec la nature des gangues terreuses ou métalliques, avec la proportion des sulfures divers, qui accompagnent le cuivre pyriteux.

L'examen minéralogique permet toujours de reconnaître quelles sont les gangues, quartz, sulfate de baryte, carbonate de chaux, fer carbonaté, quels sont les sulfures ou minéraux métalliques mélangés avec plus ou moins de régularité, pyrite de fer, blende, galène, oxyde d'étain, cuivre gris. La pyrite arsénicale est seule difficile à constater, et il est fréquemment nécessaire de compléter les indications que donne l'examen minéralogique, par la recherche qualitative de l'arsenic.

On procède ainsi qu'il suit à la recherche de l'arsenic.

On attaque 1 gramme de minerai par l'eau régale bouillante; on fait chauffer à une température voisine de 100 degrés pendant au moins deux heures; on étend d'eau et on filtre. On verse dans la liqueur un grand excès d'ammoniaque ; on lave le précipité avec de l'eau bouillante; on le traite par l'acide sulfurique et on essaye le liquide acide dans l'appareil de Marsh.

Toutes les fois qu'en examinant l'échantillon proposé on reconnaît la présence du cuivre gris, ou bien lorsque la recherche qualitative dont nous venons de parler décèle une proportion un peu forte d'arsenic, il faut suivre pour l'analyse la marche que nous indiquerons bientôt pour les cuivres gris. Nous supposerons donc qu'il s'agit d'examiner un échantillon ne renfermant que des traces d'arsenic.

Considérons d'abord le cas le plus simple : le minerai proposé ne contient que du cuivre pyriteux, de la pyrite de fer, du quartz ou du sulfate de baryte.

Premier exemple d'analyse.

On doit faire les deux séries d'opérations que nous avons déjà décrites pour le cuivre sulfuré, l'une pour la détermination du soufre, l'autre pour le dosage du fer et du cuivre ; la gangue

Digitized by Google

quartzeuse ou barytique, insoluble dans les acides, peut être évaluée dans l'une ou dans l'autre de ces deux séries d'opérations.

1° *Détermination du soufre.* — On place 2 grammes de minerai porphyrisé dans une très-grande fiole avec une petite quantité d'eau; on fait chauffer à 100 degrés; on verse dans la fiole de l'eau régale bouillante; on fait chauffer pendant une heure ou deux, à une température un peu inférieure à 100 degrés; on étend de beaucoup d'eau; on reçoit la partie insoluble sur un filtre pesé d'avance.

Il est bien difficile d'arriver à dissoudre la totalité du soufre par l'eau régale; la partie insoluble contient la gangue et une partie du soufre libre. Quelquefois le soufre libre est fondu, réuni en globules qu'on sépare facilement de la gangue; quelquefois le soufre reste divisé et se trouve sur le filtre mélangé avec le quartz et avec le sulfate de baryte.

Dans ce dernier cas, on pèse le filtre après l'avoir bien lavé à l'eau bouillante et séché à 100 degrés; on le brûle dans une capsule de porcelaine et sous le moufle; on pèse la gangue. On a ainsi les nombres nécessaires pour le calcul du soufre libre.

Dans le premier cas, on enlève avec une pince les globules de soufre; on les pèse, après les avoir bien lavés et séchés à 100 degrés; il faut ensuite les brûler dans une capsule de porcelaine, afin de vérifier que le soufre, en s'agglomérant, n'a pas retenu une proportion appréciable de la gangue. Lorsque le grillage du soufre laisse un résidu appréciable, on le pèse et on retranche son poids de celui qui a été trouvé pour les globules.

Dans les deux cas on est exposé à commettre quelques erreurs dans l'évaluation de cette partie du soufre; elles sont sans importance lorsqu'il s'agit d'un minerai; elles sont même presque négligeables lorsqu'on cherche à déterminer la composition minéralogique d'un cuivre pyriteux cristallisé.

On doit en outre doser l'acide sulfurique que contient la dissolution régale; on le précipite par le chlorure de barium; on purifie le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires; d'après le poids du sulfate de baryte, on calcule la portion du soufre qui a été dissoute par l'eau régale; on ajoute ce nombre à celui qui a été obtenu pour le soufre libre.

On peut éviter la division du soufre en deux parties, écarter les erreurs qui sont commises presque inévitablement dans l'éva-

Digitized by Google

luation du soufre libre, en employant comme agents d'oxydation, d'abord l'acide azotique, ensuite la potasse et le chlore. Les opérations sont très-longues, surtout lorsque le minerai contient du sulfate de baryte.

L'exactitude plus grande qu'on peut espérer pour la détermination du soufre, n'offre que bien rarement une importance assez grande pour qu'on se décide à employer cette méthode. Pour les cuivres pyriteux, comme pour la plupart des autres minerais, on ne doit se servir de la potasse et du chlore pour acidifier le soufre que dans les cas, heureusement peu nombreux, où l'emploi de l'eau régale ne permet pas d'obtenir une approximation suffisante.

2° *Dosages du fer et du cuivre.* — On attaque 3 grammes de minerai par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute très-peu d'acide azotique; lorsque les métaux sont entièrement dissous, on étend d'eau; on filtre; on pèse la gangue après calcination dans une capsule de porcelaine; on fait ensuite l'évaluation du sulfate de baryte et du quartz. Nous rappellerons brièvement la marche qu'on doit suivre pour cette évaluation.

Après avoir pesé le mélange, quartz et sulfate de baryte, on le porphyrise, et on le fait chauffer pendant au moins douze heures à 100 degrés dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude; on lave longtemps la partie insoluble avec de l'eau bouillante; on la traite par l'acide chlorhydrique faible. Le quartz reste seul indissous; on le pèse après calcination, et on calcule par différence la proportion du sulfate de baryte. On peut peser directement ce sulfate, en précipitant par l'acide sulfurique la baryte que renferme la liqueur chlorhydrique. Cette seconde partie des opérations est inutile dans les analyses de minerais.

Pour les dosages du fer et du cuivre, on procède comme nous l'avons déjà indiqué plusieurs fois; on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré; on pèse le sulfure Cu^2S, calciné à l'abri du contact de l'air. On expulse l'hydrogène sulfuré de la liqueur acide, on sépare le soufre; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, et on précipite cet oxyde par l'ammoniaque; on pèse le peroxyde de fer calciné.

Observations. — Les dosages du cuivre, du fer et de la gangue peuvent être faits très-exactement: on peut donc obtenir pour le soufre une assez grande approximation, en le calculant par dif-

Digitized by Google

férence. Cela n'est plus possible lorsque le cuivre pyriteux est partiellement altéré par les agents atmosphériques : il faut déterminer le soufre des sulfures métalliques, l'acide sulfurique des sous-sulfates, l'acide carbonique de l'hydrocarbonate de cuivre, et enfin la totalité du fer et du cuivre ; on évalue par différence l'oxygène des oxydes et l'eau d'hydratation.

Ces nombres ne permettent pas de calculer, même approximativement, le peroxyde de fer et les sous-sulfates ; mais ce calcul n'offre qu'un intérêt de curiosité. Pour le traitement métallurgique, qu'il s'agisse de minerais non altérés, ou de minerais partiellement oxydés, les seuls renseignements utiles sont ceux qui sont fournis par les opérations que nous venons de décrire ; ce sont les proportions du soufre, du fer, du cuivre et de la gangue quartzeuse ou barytique.

Second exemple d'analyse.

Considérons, comme second exemple d'analyse, un minerai pyriteux un peu complexe, contenant du quartz, de la pyrite de fer, de la blende et de l'oxyde d'étain. L'analyse exige encore deux séries d'opérations, l'une pour la détermination du soufre, l'autre pour les dosages du fer, du cuivre, de l'oxyde d'étain et du quartz.

Nous n'avons rien à ajouter à ce que nous avons dit précédemment pour la détermination du soufre : on peut obtenir une approximation suffisante en employant l'eau régale comme agent d'oxydation, et en pesant le soufre, partie à l'état libre, partie à l'état de sulfate de baryte.

Il faut, au contraire, procéder d'une manière différente aux dosages des métaux. On attaque de 3 à 4 grammes du minerai par l'eau régale très-chlorhydrique et, de plus, assez étendue. En se servant d'acides faibles on cherche à ne pas attaquer l'oxyde d'étain, qui est quelquefois partiellement dissous par l'acide chlorhydrique concentré. On sépare la partie insoluble, on la chauffe sous le moufle au rouge sombre seulement, dans une capsule de porcelaine, et on la pèse. Le poids obtenu comprend l'oxyde d'étain et la gangue quartzeuse.

On soumet ce mélange à l'action de l'hydrogène pur et sec, un peu au-dessus du rouge sombre : l'oxyde d'étain est entièrement réduit. Après refroidissement dans l'hydrogène, on traite la matière par l'eau régale chlorhydrique un peu faible ; le quartz seul reste insoluble ; on le pèse après calcination.

Digitized by Google

On peut calculer par différence la proportion de l'oxyde d'étain; et obtenir pour cet oxyde une évaluation approximative. Cependant, il est indispensable de faire le dosage de l'étain que renferme la liqueur acide : on perd aisément un peu de quartz dans les diverses opérations, et on ne doit pas s'exposer à porter au compte de l'oxyde d'étain le quartz qui a été perdu. Nous décrirons dans le chapitre XVII les divers procédés de dosage de l'étain, et nous signalerons les causes d'erreurs; pour le moment, nous dirons seulement que le dosage d'une petite quantité d'étain est difficilement exact.

Après avoir dosé l'étain, on compare les deux nombres obtenus pour l'oxyde de ce métal, l'un par différence, l'autre par dosage : lorsqu'ils diffèrent très-peu l'un de l'autre, on doit adopter celui qui est obtenu par différence : en effet, la perte de quartz dans les opérations est plus facilement évitée que les causes d'erreurs dans la détermination de l'étain.

La liqueur acide, de laquelle on a séparé par filtration le quartz et l'oxyde d'étain, renferme le cuivre, le fer et le zinc. La présence du zinc oblige à précipiter le cuivre à l'état de sulfocyanure : on fait chauffer cette liqueur à l'ébullition, on y fait arriver un courant rapide d'acide sulfureux, jusqu'à décomposition totale de l'acide azotique; on laisse refroidir à 60 degrés environ, en continuant de faire arriver l'acide sulfureux, et on verse du sulfocyanhydrate d'ammoniaque. Le cuivre seul est précipité. On transforme le sulfocyanure de cuivre en sulfure Cu^2S, en le calcinant au rouge sombre, à l'abri du contact de l'air, après l'avoir intimement mélangé avec 1 partie de soufre. Le poids du sulfure permet de calculer très-exactement la proportion du cuivre.

Il reste à doser le fer et le zinc. Ces deux métaux sont dans la dissolution chlorhydrique, qui contient de l'acide sulfureux, et dans laquelle on a versé un certain excès de sulfocyanhydrate d'ammoniaque. On fait chauffer la liqueur à l'ébullition jusqu'à ce que l'acide sulfureux soit entièrement expulsé : il se produit un dépôt de soufre, provenant de la décompositon des sulfocyanures; on le sépare par filtration. On ajoute un peu d'acide azotique, et on fait de nouveau chauffer à l'ébullition, afin d'obtenir une dissolution qui renferme certainemeut la totalité du fer à l'état de peroxyde. On verse de l'ammoniaque en grand excès : le peroxyde de fer est précipité, entraînant en combinaison une

Digitized by Google

portion de l'oxyde de zinc; on le lave avec de l'eau ammoniacale, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre.

On ne doit pas attacher une très-grande importance à la détermination rigoureuse du zinc; on obtient une approximation suffisante en dosant le zinc qui est resté dans la liqueur ammoniacale, et en faisant l'évaluation de la portion de l'oxyde de zinc qui a été entraînée par l'oxyde de fer.

On verse du sulfhydrate d'ammoniaque dans la liqueur ammoniacale; on transforme le sulfure de zinc en oxyde, par grillage sous le moufle. Nous exposerons dans le chapitre suivant les précautions qu'il faut prendre pour obtenir la pesée à peu près exacte de l'oxyde de zinc.

On calcine au rouge très-vif le peroxyde de fer précipité par l'ammoniaque; on le pèse : le poids obtenu comprend les deux oxdes de fer et de zinc. On soumet cette matière à l'action de l'hydrogène, au rouge vif, en ayant l'attention de faire passer le gaz assez rapidement. Le zinc est entièrement volatilisé, le fer reste seule matière fixe; on le pèse après refroidissement dans l'hydrogène. D'après son poids on calcule le peroxyde de fer, et par différence on évalue l'oxyde de zinc qui avait accompagné le peroxyde de fer dans la précipitation par l'ammoniaque.

La pesée du fer métallique laisse un peu à désirer. On peut toujours craindre une réoxydation partielle du métal très-divisé, au contact de l'air : il est nécessaire de traiter le métal par l'acide azotique, d'évaporer la liqueur acide et de calciner fortement le résidu de l'évaporation : on pèse ce résidu calciné, qui est du peroxyde de fer pur.

Considérons comme dernier exemple l'analyse d'un minerai pyriteux contenant de la pyrite de fer, de la blende, du fer carbonaté, du carbonate de chaux et du quartz. **Troisième exemple d'analyse.**

Lorsque l'échantillon proposé a été choisi avec les soins convenables, c'est-à-dire lorsqu'il représente assez exactement une quantité un peu grande de minerai, il est utile pour le traitement métallurgique de connaître approximativement la proportion des gangues diverses, carbonate de chaux, fer carbonaté, quartz; mais la partie essentielle de l'analyse est la détermination du soufre, des métaux, des terres alcalines et du quartz.

On ne parvient à évaluer approximativement le calcaire et le fer carbonaté que dans le cas spécial d'un minerai qui n'a subi

Digitized by Google

aucune altération par les agents atmosphériques. Dans ce cas, l'analyse complète exige quatre séries d'opérations : il est inutile de faire les deux premières lorsque le minerai proposé contient de l'hydrate de peroxyde de fer, des carbonates de cuivre et de zinc.

1° *Evaluation de l'acide carbonique.* — On traite de 2 à 3 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique un peu étendu : on reçoit l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium : la présence des sulfures métalliques n'exerce aucune influence sur les opérations ; le poids du carbonate de baryte permet de calculer assez exactement l'acide carbonique total, provenant du carbonate de chaux et du fer carbonaté.

2° *Evaluation des carbonates.* — On attaque par l'acide acétique faible et à froid 3 grammes du minerai pulvérisé : on opère dans une fiole assez petite, presque entièrement remplie, imparfaitement bouchée ; on cherche à empêcher l'air d'intervenir dans l'action de l'acide acétique. La chaux du calcaire est ordinairement dissoute en moins de vingt-quatre heures ; l'action de l'acide sur le carbonate de fer est plus lente ; elle est complète seulement après plusieurs jours.

Lorsque les carbonates sont entièrement décomposés, on filtre, et on lave rapidement la matière insoluble. La liqueur acétique contient la chaux du calcaire et les oxydes du fer carbonaté, protoxydes de fer et de manganèse, chaux et magnésie. Elle renferme en outre une proportion très-faible de fer, de cuivre et de zinc, provenant des sulfures, lorsque le contact de l'air n'a pas été évité complétement pendant l'action de l'acide, ou bien lorsque le lavage de la partie insoluble n'a pas été fait avec assez de rapidité.

On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acétique, on sature par l'ammoniaque ; on lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate le précipité de sulfures métalliques, de fer, de manganèse, de cuivre et de zinc.

On détermine, en suivant la marche habituelle, la chaux et la magnésie dans la dissolution.

On traite les sulfures par l'acide chlorhydrique, en ajoutant seulement quelques gouttes d'acide azotique ; on expulse l'hydrogène sulfuré, on sépare le soufre non dissous ; on fait chauffer à 100 degrés, après avoir ajouté de l'acide azotique ; on précipite l'oxyde de fer par l'ammoniaque employée en excès. L'oxyde de

Digitized by Google

manganèse est entraîné en totalité par l'oxyde de fer. On pèse ces oxydes après calcination.

On observe la coloration de la liqueur ammoniacale. Lorsque cette liqueur est à peine bleuâtre, on peut admettre que l'acide acétique n'a pas sensiblement attaqué les sulfures, l'oxyde de fer qui a été pesé provient entièrement du fer carbonaté. Lorsque la coloration bleue est un peu forte, les sulfures ont été notablement attaqués par l'acide acétique, la pesée de l'oxyde de fer ne peut donner aucune indication utile.

Dans le premier cas, on calcule le protoxyde de fer correspondant au peroxyde qui a été pesé. Le fer et le manganèse ont des équivalents un peu différents; cependant, on peut, sans erreur importante, considérer comme du peroxyde de fer pur le mélange de sesquioxyde de fer et d'oxyde rouge de manganèse.

On compare à l'acide carbonique total, évalué dans la première série d'opérations, les poids de chaux, de manganèse et de protoxyde de fer : on vérifie si ces nombres sont dans le rapport qu'indiquent les formules des carbonates, ou du moins, en cas de non-concordance, si la discordance peut s'expliquer par la présence d'une certaine proportion de manganèse et par les erreurs qui ont pu être commises dans les opérations. On peut alors porter au tableau de l'analyse, comme appartenant aux gangues carbonatées du minerai, la chaux, la magnésie et les protoxydes de fer et de manganèse [1].

Dans le second cas, il faut calculer les proportions d'acide carbonique qui correspondent à la chaux et à la magnésie, retrancher ces deux nombres du poids total de l'acide carbonique : la différence représente l'acide carbonique combiné avec les protoxydes de fer et de manganèse dans le fer carbonaté. Soit c cette différence : on calcule le poids f de protoxyde de fer qui correspond à ce poids c d'acide carbonique. On porte au tableau de l'analyse

[1] On ne peut pas distinguer les gangues carbonatées, à moins de se procurer par triage d'une certaine quantité de minerai un fragment de fer carbonaté pur, et d'en faire l'analyse. On l'attaque par l'acide chlorhydrique; on précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures; on pèse la chaux et la magnésie; on transforme les sulfures en oxydes, et on pèse ensemble le sesquioxyde de fer et l'oxyde rouge de manganèse calcinés. En comparant ces nombres à ceux qui ont été obtenus dans l'examen de la liqueur acétique, on parvient aisément à calculer la proportion du fer carbonaté, et on en déduit celle du carbonate de chaux. Cette distinction des deux gangues a du reste fort peu d'importance.

Digitized by Google

le nombre *f*, comme représentant les protoxydes de fer et de manganèse contenus dans le fer carbonaté.

3° *Dosage du soufre.* — Le dosage du soufre est rendu difficile par la présence de la gangue calcaire, en raison de la faible solubilité du sulfate de chaux. On peut procéder de deux manières différentes : 1° dissoudre le carbonate de chaux par l'acide acétique très-faible et faire agir l'eau régale bouillante sur la portion du minerai que l'acide acétique n'a pas dissoute ; 2° employer la potasse et le chlore comme agents d'oxydation, en opérant sur le minerai lui-même.

Le premier procédé est de beaucoup le plus simple, et on peut ordinairement l'appliquer toutes les fois que le minerai pyriteux n'a pas été partiellement altéré : il est assez facile d'éviter le renouvellement de l'air dans la fiole pendant qu'on fait agir l'acide acétique ; la partie insoluble dans cet acide, lavée rapidement, contient, à très-peu près, la totalité du soufre du minerai. Comme cette partie insoluble se dépose très-nettement, on peut la laver exclusivement par décantations ; effectuer ensuite l'attaque par l'eau régale dans la fiole même dans laquelle on a traité le minerai par l'acide acétique.

Le second procédé est plus long, mais c'est le seul qu'on puisse appliquer aux minerais pyriteux partiellement altérés : nous indiquerons en peu de mots la série des opérations.

On attaque 2 grammes de minerai par l'eau régale ; on étend d'eau ; on sature les acides par la potasse pure ; on ajoute environ 20 grammes d'alcali et 20 grammes de carbonate alcalin ; on fait chauffer pendant au moins douze heures à une température voisine de 100 degrés ; on fait ensuite arriver un courant de chlore un peu rapide, pendant quinze ou vingt minutes. Cela suffit pour faire passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique. Il faut ensuite faire chauffer pendant au moins douze heures à 100 degrés, afin de décomposer le sulfate de chaux qui a pu se former.

Après avoir séparé la partie insoluble, après l'avoir lavée longtemps à l'eau bouillante, on acidifie la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique ; on expulse le chlore par la chaleur ; on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium. On purifie le sulfate de baryte avec les précautions que nous avons indiquées plusieurs fois. Le poids de sulfate de baryte donne pour le soufre une détermination assez exacte.

Digitized by Google

4° *Dosage du quartz et des métaux.* — On attaque 3 grammes de minerai par l'acide chlorhydrique, en ajoutant à de longs intervalles quelques gouttes d'acide azotique. Il est essentiel d'employer ce dernier acide en quantité strictement suffisante pour que les métaux des sulfures puissent être dissous par l'acide chlorhydrique ; il faut éviter la formation d'une proportion un peu notable d'acide sulfurique, qui pourrait donner lieu à un dépôt de sulfate de chaux. Lorsque l'attaque paraît être complète, on étend d'eau, on filtre ; on lave à l'eau bouillante : on brûle ensuite dans une capsule de porcelaine le papier et le soufre ; on pèse la gangue quartzeuse.

On fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur chlorhydrique ; on sature peu à peu par l'ammoniaque l'acide et l'hydrogène sulfuré : le fer, le cuivre, le zinc, le manganèse (du fer carbonaté) sont précipités à l'état de sulfures ; il ne reste en dissolution que la chaux et la magnésie. On lave les sulfures, exclusivement par décantations, avec de l'eau très-légèrement chargée de sulfhydrate. On détermine la chaux et la magnésie dans les liqueurs décantées. Quant aux sulfures métalliques de fer, de manganèse, de cuivre et de zinc, on doit les traiter comme nous l'avons dit dans le second exemple d'analyse.

CUIVRE PANACHÉ.

On désigne sous ce nom, *cuivre panaché*, plusieurs espèces minérales qui contiennent du soufre, du fer et du cuivre dans des proportions très-différentes. Dans toutes, le fer et le cuivre sont au minimum de sulfuration; pour les divers échantillons qui ont été examinés on n'a pas constaté de perte de soufre par calcination au rouge vif à l'abri du contact de l'air.

On a trouvé le cuivre panaché en cristaux, en masses à texture cristalline, en masses compactes à cassure irrégulière, dans un très-grand nombre de filons, accompagné de cuivre pyriteux ou de cuivre sulfuré. Le mélange intime, en proportions variables, de cuivre sulfuré expliquerait assez bien les variations qui ont été constatées dans la composition du cuivre panaché.

Les cristaux les plus nets ont été signalés dans les mines du Cornouailles ; les gisements les plus importants au point de vue de la richesse minérale sont ceux de Californie et de Toscane.

Digitized by Google

Le cuivre panaché est d'un brun assez foncé, tirant sur le jaune de bronze : les échantillons présentent presque toujours à la surface des irisations très-belles. Le minéral est moins dur que le spath fluor ; on le réduit aisément en poussière ; sa densité varie de 4,40 à 5,00. Les cristaux sont cubiques, à faces légèrement courbes : quelques échantillons offrent les modifications de l'octaèdre. Le cuivre panaché est inattaquable par l'acide chlorhydrique étendu : il est facilement attaqué par l'acide azotique et par l'eau régale. Le cuivre panaché est un minerai très-riche, et donne ordinairement, au traitement métallurgique, du cuivre de qualité supérieure. Nous citerons plusieurs exemples de la composition de ce minéral, en cristaux et en masses compactes :

CUIVRE PANACHÉ CRISTALLISÉ.

	Sibérie.	Cornouailles.		Norwége.
Soufre.....	21,65.....	28,24.....	26,84.....	24,49
Cuivre.....	61,63.....	56,76.....	57,89.....	59,71
Fer.....	12,75.....	14,84.....	14,94.....	11,12
Quartz.....	3,50.....	»	»	3,84
	99,53	99,84	99,67	99,16

CUIVRE PANACHÉ COMPACTE.

	Eisleben.	Sangerhausen.	Toscane.	Haute-Vienne.
Soufre.....	22,65.....	22,58.....	21,40.....	20,00
Cuivre.....	69,73.....	71,00.....	67,20.....	70.00
Fer.....	7,54.....	6,41.....	6,80.....	7,90
Quartz.....	»	»	4,00.....	2 00
	99,92	99,99	99,40	99,90

CUIVRES GRIS.

Nous comprendrons sous le nom de *cuivre gris* les diverses variétés de minerais de cuivre qui renferment une assez forte proportion d'arsenic ou d'antimoine, et qui peuvent être considérés comme des arsénio-sulfures, ou des antimonio-sulfures. On trouve le *cuivre gris* dans un très-grand nombre de localités, en mouches ou en veinules, dans différents minerais métalliques, notamment dans les minerais de cuivre, de nickel, de cobalt et de plomb ; en veinules ou en veines dans des filons qui ne renferment pas d'autres minerais métalliques. Les gangues de ces filons sont le quartz, le fer carbonaté, le sulfate de baryte, et

Digitized by Google

rarement le carbonate de chaux. On trouve le cuivre gris en cristaux très-nets, en masses à texture cristalline, en masses presque compactes.

Ces minerais sont d'un gris plus ou moins foncé, très-friables; leur éclat est presque métallique; la densité varie de 4,50 à 5,11. Les cristaux dérivent du cube; les formes les plus ordinaires sont le cube et le tétraèdre. Quelques minéralogistes admettent que la forme tétraédrique est particulière aux cuivres gris qui contiennent très-peu d'arsenic, tandis que les cuivres gris arsenicaux sont en cubes ou en dodécaèdres rhomboïdaux ; il est cependant bien rare que les cristaux les plus nets ne renferment pas en même temps des proportions assez fortes d'arsenic et d'antimoine.

La composition des cuivres gris est ordinairement complexe, et ne peut pas être représentée par des formules simples ; ils contiennent du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, du fer, du cuivre et très-fréquemment du zinc, du plomb, du nickel, du cobalt.

On peut reconnaître quelquefois le mélange de minerais divers, de blende, de galène, de sulfure d'antimoine, de pyrite arsenicale, de minerais de cobalt et de nickel ; mais dans un grand nombre d'échantillons, dans lesquels l'analyse indique la présence de métaux divers fer, zinc, plomb, cobalt, nickel, on ne peut pas distinguer le mélange d'espèces minérales différentes. D'après cela, on admet que les arsénio-sulfures et les antimonio-sulfures peuvent contenir plusieurs métaux.

On donne le nom de *bournonite* aux cuivres gris qui contiennent du plomb, et dans lesquels on ne reconnaît pas le mélange de galène. La forme cristalline de la bournonite diffère de celle des cuivres gris proprement dits; les cristaux ont pour forme primitive le prisme droit à base rectangulaire; sa densité varie de 5,70 à 5,90.

Les cuivres gris et la bournonite sont attaqués quelquefois avec difficulté par l'eau régale : on ne parvient à dissoudre la totalité de l'arsenic, de l'antimoine et des métaux, qu'en employant de l'eau régale très-chlorhydrique, et en chauffant très-modérément. L'acide chlorhydrique est à peu près sans action : au contact de l'air, les cuivres gris imprégnés d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque s'altèrent avec lenteur. Ils sont partiellement attaqués par les dissolutions de perchlorure de fer, de chlorure de cuivre et par les liqueurs ammoniacales contenant de l'oxyde de cuivre.

Digitized by Google

Lorsqu'on fait chauffer pendant longtemps au rouge vif un mélange de cuivre gris, de fleur de soufre et de carbonate de soude, en prenant toutes les précautions pour que l'air ne puisse pas entrer dans le creuset, on obtient la décomposition presque complète des arsénio-sulfures et des antimonio-sulfures. En traitant la matière fondue par l'eau bouillante, et en prolongeant les lavages, on dissout presque complétement les sels et les sulfosels alcalins : la matière insoluble se présente sous forme d'écailles cristallines, très-peu nettes, d'un jaune verdâtre, analogues, pour leur aspect comme pour leur composition, au cuivre panaché.

Ce produit cristallin contient encore une proportion très-notable d'arsenic et d'antimoine : pour arriver au cuivre panaché pur, il faut répéter plusieurs fois la fusion avec les réactifs alcalins sulfurants, en traitant par l'eau après chacune des fusions successives.

Les cuivres gris et la bournonite sont presque toujours argentifères, quelquefois même aurifères. La teneur en or et en argent est assez forte dans quelques minerais pour qu'on puisse évaluer ces métaux dans les analyses; mais, dans la plupart des cas, on ne peut les doser à peu près exactement que par des essais faits par voie sèche.

Nous citerons un certain nombre d'exemples numériques de la composition des cuivres gris et de bournonite, en cristaux et en masses à texture compacte.

CUIVRES GRIS ET BOURNONITE EN CRISTAUX.

	Cornouailles.	Freyberg.	Freyberg.	Sainte-Marie.	Dillenburg.
Soufre	30,25	28,11	10,00	26,85	25,03
Antimoine	»	»	»	12,46	25,27
Arsenic	12,46	18,87	24,10	10,19	2,26
Cuivre	47,70	41,07	41,00	40,60	38,42
Fer	9,75	2,22	22,50	4,66	1,52
Zinc	»	8,90	»	3,69	6,85
Plomb	»	0,34	»	»	»
Quartz	»	»	»	0,41	»
Argent	»	»	»	0,60	0,83
	100,16	99,51	97,60	99,46	100,18

	Clausthal.	Toscane.	Meiseberg.	Wolfsberg.	Mexique.
Soufre	24,73	23,40	19,49	19,76	17,80
Antimoine	28,24	27,47	24,60	24,34	28,30
Arsenic	»	»	»	»	»
Cuivre	34,48	35,90	13,06	13,06	13,30
Fer	2,27	1.93	»	»	»
Zinc	5,55	6,24	»	»	»
Plomb	»	»	40,42	42,88	40,20
Argent	4,97	0,33	»	»	»
Mercure	»	2,70	»	»	»
	100,24	97,97	97,57	100,04	99,60

Digitized by Google

CUIVRES GRIS ET BOURNONITE NON CRISTALLISÉS.

	Mouzaïas.	Zinkwand.	Wolfsberg.	Rouvergne.
Soufre	13,63	14,50	19,87	16,35
Antimoine	10,75	2,35	24,28	4,66
Arsenic	8,10	24,33	3,22	23,17
Cuivre	27,15	33,15	9,05	17,50
Fer	4,60	5,70	0,84	3,45
Nickel	0,75	2,55	5,47	»
Zinc	2,20	»	»	»
Plomb	»	»	35,52	7,15
Fer carbonaté	25,30	»	»	»
Sulfate de baryte	8,00	»	»	»
Quartz	»	17,00	»	27,30
	100,48	99,58	98,25	99,58

Dans l'analyse de l'échantillon provenant de *Mouzaias* (Algérie), on a déterminé la proportion du fer carbonaté en dosant l'acide carbonique et en faisant séparément l'analyse d'un fragment du fer carbonaté lui-même.

Analyse. — Divers procédés ont été proposés pour les cuivres gris et pour la bournonite : plusieurs chimistes ont adopté le chlore sec, d'autres opèrent entièrement par voie humide. Nous ne parlerons pas de l'emploi du chlore sec : le seul avantage que présente ce réactif est d'attaquer très-rapidement les minéraux, mais cet avantage est de peu d'importance ; il ne suffit pas, pour compenser les inconvénients et les difficultés qui proviennent de la volatilité notable des chlorures métalliques. Nous décrirons seulement deux méthodes d'analyse, applicables, l'une aux cuivres gris ne contenant que très-peu de plomb, et l'autre à la bournonite.

Cuivre gris. — Prenons pour exemple un cuivre gris contenant de l'arsenic et de l'antimoine, mélangé d'un peu de blende, renfermant une petite proportion de nickel et de cobalt, ayant pour gangue du fer carbonaté et du sulfate de baryte ; l'analyse exige plusieurs séries d'opérations.

1° *Dosage du soufre.* — Il faut employer, comme agent d'oxydation, l'eau régale très-chlorhydrique lorsque le minerai contient peu d'antimoine : il convient, au contraire, de se servir de la potasse et du chlore quand l'antimoine est en forte proportion.

Digitized by Google

Eau régale. On attaque 3 ou 4 grammes du minerai par l'eau régale, formée de 3 parties d'acide chlorhydrique et de 1 partie d'acide azotique; on chauffe à 75 ou 80 degrés jusqu'à ce que tous les métaux soient dissous; on met dans la liqueur environ 1 gramme d'acide tartrique; on étend de beaucoup d'eau, et on fait passer la partie insoluble sur un filtre pesé d'avance : on lave le filtre, d'abord avec de l'eau faiblement acidifiée par l'acide chlorhydrique, ensuite avec de l'eau pure : on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau.

L'augmentation de poids du papier comprend le soufre libre et le sulfate de baryte inattaqué. On brûle le papier et le soufre dans une capsule de porcelaine; on pèse le sulfate de baryte, et on calcule par différence le soufre libre.

Dans la liqueur régale, on verse du chlorure de barium; on lave et on purifie le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires; d'après son poids, on calcule la portion du soufre que l'action de l'eau régale a fait passer à l'état d'acide sulfurique.

Ce procédé de dosage du soufre réussit assez bien, et on obtient pour le soufre une approximation suffisante, lorsque le minerai ne renferme que quelques centièmes d'antimoine. Pour un minerai très-antimonial, on évite difficilement la décomposition partielle du chlorure d'antimoine; la partie insoluble qui est reçue sur le filtre pesé renferme, outre le soufre libre et le sulfate de baryte, une certaine quantité d'antimoine sous un état chimique qu'il n'est pas facile de déterminer, et qui varie probablement avec les conditions dans lesquelles se fait la décomposition partielle du chlorure. Ce produit, quelle que soit sa composition, passe en partie à travers les pores du papier, ce qui rend la filtration et le lavage très-difficiles; de plus, il n'est pas fixe comme le sulfate de baryte, en sorte qu'il est impossible d'obtenir avec une approximation convenable la proportion du soufre qui n'a pas été acidifiée par l'eau régale : il convient d'employer la potasse et le chlore.

Potasse et chlore. On attaque 3 grammes de minerai par l'eau régale chlorhydrique, en ayant soin de faire chauffer très-modérément; dès que le minerai paraît être à peu près complétement attaqué, on ajoute un peu d'eau, de la potasse pure et du carbonate de potasse ou de soude. La liqueur doit être fortement alcaline; on la fait chauffer presque à 100 degrés, pendant plusieurs heures; on fait

Digitized by Google

arriver un courant un peu rapide de chlore pendant quinze ou vingt minutes. On laisse ensuite en repos jusqu'à ce que la matière indissoute soit bien rassemblée; on lave cette matière par décantations avec une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude, en faisant chauffer chaque fois à 100 degrés durant plusieurs heures.

En opérant ainsi, on parvient assez facilement à avoir dans la dissolution alcaline, à l'état de sulfates, la totalité du soufre du minerai et de l'acide sulfurique de la gangue barytique.

On acidifie les liqueurs alcalines par l'acide chlorhydrique; on fait chauffer doucement pour expulser le chlore, on verse du chlorure de barium; on pèse le sulfate de baryte après l'avoir lavé, purifié et calciné. La présence des composés de l'arsenic et de l'antimoine dans la liqueur alcaline ne gêne pas d'une manière notable dans la précipitation et dans la purification du sulfate de baryte.

On obtient, par ces opérations, non-seulement le soufre du minerai, mais encore l'acide sulfurique de la gangue; il faut donc attendre, pour calculer le soufre, qu'on ait fait la détermination de la gangue barytique.

2° *Evaluation du fer carbonaté.* — On peut évaluer approximativement la proportion du fer carbonaté lorsqu'on se résigne à faire séparément une série assez simple d'opérations sur un fragment de la gangue, débarrassé par triage du sulfate de baryte, des sulfures, des arsénio-sulfures et des antimonio-sulfures métalliques. On détermine la proportion d'acide carbonique que laisse dégager le fer carbonaté lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique. On fait la même détermination pour le minerai, et on calcule le fer carbonaté qu'il contient d'après la proportion d'acide carbonique que l'acide chlorhydrique met en liberté.

Il est convenable de ne pas se contenter de cette détermination et de pousser plus loin l'examen du fer carbonaté isolé par le triage. Il est utile de connaître les proportions des terres alcalines, des oxydes de fer et de manganèse. Ces renseignements peuvent être indispensables pour le traitement métallurgique, lorsque le minerai renferme beaucoup de fer carbonaté.

3° *Dosage du sulfate de baryte, de l'arsenic, de l'antimoine et des métaux.* — On attaque 4 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique, en ajoutant de temps en temps quelques gouttes

Digitized by Google

d'acide azotique, et en faisant chauffer très-modérément, à 50 ou à 60 degrés au plus. Lorsque tous les métaux sont dissous, on ajoute 1 gramme environ d'acide tartrique; on étend d'eau; on reçoit sur un filtre le sulfate de baryte qui reste à peu près nettement insoluble; on le lave avec de l'eau acidulée par les acides chlorhydrique et tartrique; on le calcine et on le pèse.

On n'obtient ainsi pour la gangue barytique qu'une approximation; on perd certainement un peu de sulfate de baryte dans le traitement prolongé par l'eau régale chlorhydrique, et par les lavages à l'eau acidulée; cette perte est faible et peut être considérée comme n'ayant aucune importance pour le traitement métallurgique.

Lorsqu'on s'est servi de la potasse et du chlore pour déterminer le soufre, on retranche du poids du sulfate de baryte obtenu le poids de la gangue barytique. Ce dernier étant un peu trop faible, on est exposé à évaluer un peu trop haut la proportion du soufre. L'erreur qui en résulte pour le soufre est presque toujours négligeable, en raison du coefficient très-faible par lequel l'erreur commise sur le sulfate de baryte doit être multipliée.

On sature les acides de la liqueur chlorhydrique par l'ammoniaque; on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque en grand excès; on bouche la fiole; on laisse le réactif agir pendant au moins vingt-quatre heures, en agitant vivement à plusieurs reprises.

Après cette action prolongée du sulfhydrate, l'arsenic et l'antimoine se trouvent en totalité à l'état de sulfures acides combinés avec le sulfure d'ammonium; tous les métaux sont à l'état de sulfures. Le sulfure de nickel est en grande partie dissous, tandis que les sulfures de fer, de cuivre, de zinc, de cobalt, sont insolubles, et se déposent assez nettement au fond de la fiole.

On décante la liqueur claire; on lave deux ou trois fois, par décantation, les sulfures insolubles avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Ces lavages leur enlèvent assez facilement les sulfures solubles dont ils sont imprégnés, et rendent en même temps à très-peu près totale la dissolution du sulfure de nickel. On reçoit les sulfures insolubles sur un filtre, et on achève leur lavage avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

Les décantations que nous venons de recommander sont indispensables. Le précipité de sulfures métalliques est très-volumineux; on n'arrive pas à dissoudre entièrement les sulfures

Digitized by Google

d'arsenic et d'antimoine lorsqu'on fait passer de suite les sulfures insolubles sur le filtre. Mais les décantations ont l'inconvénient d'augmenter beaucoup le volume des liqueurs dans lesquelles il faut déterminer l'arsenic, l'antimoine et le nickel; de plus, ces liqueurs contiennent une énorme proportion de sulfhydrate.

On décompose progressivement le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, en cherchant à éviter tout excès, même très-faible, de cet acide ; on laisse l'hydrogène sulfuré se dégager à froid, et le précipité se rassembler au fond de la fiole. Ce précipité contient beaucoup de soufre libre, les sulfures d'arsenic, d'antimoine et de nickel. On le lave par décantations avec de l'eau pure. Il faut multiplier les décantations, car les sulfures sont très-spongieux, et ils sont imprégnés d'une proportion très-forte de sel ammoniac. Liqueur sulfhydrate.

Quand les sulfures ont été bien lavés, on les fait passer sur un filtre pesé d'avance; on les lave encore pendant quelque temps sur le filtre avec de l'eau chauffée à 50 ou à 60 degrés. On fait sécher à 100 degrés et on pèse. Comme la dessiccation est difficile, il est nécessaire de porter à plusieurs reprises, et chaque fois pendant quelques heures, les sulfures à la température de 100 degrés, et de s'arrêter dans ces dessiccations successives seulement lorsque le poids ne varie plus d'une manière appréciable. En retranchant du poids obtenu celui du filtre qui a été pris d'avance, on obtient la somme des poids du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine et du nickel.

On sépare les sulfures du filtre ; on pulvérise longtemps dans un mortier les sulfures qui ont été détachés du papier, on les sèche à 100 degrés et on pèse. On sait ainsi sur quelle portion des sulfures seront faites les opérations ultérieures. On divise la matière en deux parties : sur l'une on fait la détermination du soufre et du nickel; sur l'autre on cherche à effectuer la séparation de l'antimoine et de l'arsenic.

Pour la détermination du soufre et du nickel, on traite la matière par la potasse et par le chlore; on pèse, s'il y a lieu, le peroxyde de nickel qui reste insoluble; on précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

La séparation de l'arsenic et de l'antimoine présente de grandes difficultés, que nous exposerons en détail dans le chapitre de l'antimoine. Souvent on se contente d'apprécier la proportion des deux corps d'après la couleur des sulfures, au moment de leur

Digitized by Google

précipitation. La manière la plus simple de faire la séparation est la suivante : on traite les sulfures par l'acide chlorhydrique un peu concentré, en faisant chauffer à 50 degrés environ, tant qu'il se produit un dégagement d'hydrogène sulfuré. Les sulfures d'antimoine et de nickel sont dissous par l'acide; le sulfure d'arsenic est à peine attaqué.

On lave par décantations la partie insoluble avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; on la fait ensuite passer sur un filtre pesé; on achève le lavage avec de l'eau pure ; on sèche à 100 degrés et on pèse On détermine le soufre, en employant la potasse et le chlore comme agents d'oxydation ; on calcule l'arsenic par différence.

Lorsque toutes ces opérations sont terminées, on rapporte les nombres obtenus au poids total des sulfures mélangés de soufre libre ; on a ainsi, du moins approximativement, le soufre, l'arsenic et le nickel ; on en déduit l'antimoine par différence. L'évaluation de ce métal laisse beaucoup à désirer, car toutes les erreurs qui ont été commises dans les diverses opérations se trouvent reportées sur l'antimoine, et, de plus, multipliées par des coefficients assez forts.

Sulfures insolubles.

On doit doser dans les sulfures précipités par le sulfhydrate, le cuivre, le fer, le zinc et le cobalt.

Les opérations sont relativement très-simples quand le zinc est en quantité négligeable ; dans ce cas, en effet, on peut séparer nettement le cuivre du fer et du cobalt, en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une liqueur chlorhydrique contenant tous les métaux ; il est ensuite assez facile de séparer le fer et le cobalt.

Lorsque le minerai proposé contient une proportion appréciable de zinc, il faut procéder d'une manière toute différente.

On fait sécher les sulfures à 100 degrés ; on les sépare le mieux possible du filtre ; on brûle le papier dans une petite capsule de porcelaine. On traite les cendres et les sulfures par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute quelques gouttes seulement d'acide azotique ; on filtre pour séparer le soufre non dissous. Dans la liqueur acide, préalablement chauffée à 100 degrés, on fait arriver un courant rapide d'acide sulfureux ; on procède ensuite, avec les précautions précédemment indiquées, à la précipitation du cuivre par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque ; on pèse le cuivre à l'état de sulfure Cu^2S.

Digitized by Google

On fait chauffer la liqueur acide jusqu'à l'ébullition, ce qui produit toujours un dépôt assez abondant de soufre ; on le sépare par filtration, et on le brûle dans une capsule de porcelaine. Le soufre laisse quelquefois un résidu appréciable ; lorsque cela se présente, on doit faire chauffer le résidu pendant quelques heures dans l'acide chlorhydrique un peu concentré, et réunir cette liqueur à celle dont le soufre a été séparé.

Cette liqueur chlorhydrique contient les trois métaux, fer, zinc, cobalt. On ajoute un peu d'acide azotique ; on fait chauffer longtemps à l'ébullition, afin d'amener certainement la totalité du fer à l'état de peroxyde ; on verse un grand excès d'ammoniaque. Le peroxyde de fer est entièrement précipité, entraînant une certaine quantité d'oxyde de zinc, et même un peu d'oxyde de cobalt. En lavant longtemps le précipité avec de l'ammoniaque faible, on parvient à dissoudre la totalité de l'oxyde de cobalt ; la matière insoluble ne contient que du peroxyde de fer et un peu d'oxyde de zinc.

On calcine cette matière au rouge vif, et on pèse. On fait ensuite la réduction des oxydes par l'hydrogène au rouge vif ; on pèse le fer métallique, ou bien on fait de nouveau passer le fer à l'état de peroxyde, et on pèse cet oxyde calciné. On obtient, par différence, la fraction de l'oxyde de zinc qui a été entraînée par l'oxyde de fer dans la précipitation par l'ammoniaque.

Il faut enfin examiner la dissolution ammoniacale qui renferme l'oxyde de cobalt et le reste de l'oxyde de zinc. On précipite l'oxyde de cobalt par la potasse, en employant l'alcali en grand excès, et en faisant chauffer à l'ébullition pendant un temps assez long pour que toute l'ammoniaque soit expulsée. Comme l'oxyde de cobalt est ordinairement en quantité extrêmement faible, il est tout à fait inutile de chercher à obtenir une séparation très-exacte des deux oxydes métalliques ; on néglige la petite quantité d'oxyde de zinc que retient l'oxyde de cobalt. On pèse l'oxyde de cobalt calciné.

Il faut, pour déterminer le zinc contenu dans la dissolution alcaline, l'acidifier par l'acide acétique étendu de beaucoup d'eau, faire arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, laver le sulfure de zinc à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée par l'acide acétique et chargée d'hydrogène sulfuré, transformer le sulfure en oxyde par grillage sous le moufle, à la température du rouge vif, et peser l'oxyde de zinc.

Digitized by Google

Observation. — L'oxyde de zinc est ainsi divisé en deux parties, l'une qui est entraînée par l'oxyde de fer, l'autre qui doit être précipitée par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur contenant une énorme proportion de sels alcalins. L'évaluation de la première partie est nécessairement un peu incertaine ; le dosage de la seconde partie est rendu très-pénible par la présence des sels alcalins.

On peut éviter cette dernière difficulté, toutes les fois que le minerai proposé contient seulement des traces d'oxyde de cobalt, ce qui est le cas le plus ordinaire. Au lieu de traiter la dissolution ammoniacale des oxydes de zinc et de cobalt par la potasse, on l'acidule de suite par l'acide acétique ; on précipite les deux métaux ensemble à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré ; on pèse l'oxyde de zinc impur obtenu par le grillage des sulfures. On dissout ensuite l'oxyde dans l'acide chlorhydrique ; on traite la liqueur acide par la potasse en excès, afin de précipiter l'oxyde de cobalt et de vérifier si cet oxyde est réellement en quantité négligeable.

Bournonite. — Considérons maintenant l'analyse d'un cuivre gris plombeux ou d'une bournonite contenant en mélange à peu près intime une certaine quantité de blende, ayant comme gangue seulement du quartz. Il faut doser le soufre, l'antimoine, l'arsenic, le cuivre, le fer, le plomb, le zinc et le quartz. Ces dosages sont faits en deux séries d'opérations :

1° *Dosage du soufre.* — On traite 3 grammes de minerai par l'eau régale, en chauffant seulement à 50 degrés ; quand le minerai est à peu près complétement attaqué, on étend d'eau, on sature les acides par la potasse ; on ajoute ensuite de 20 à 25 grammes de potasse pure, et environ 20 grammes de carbonate de soude. On fait chauffer presque à 100 degrés pendant plusieurs heures ; on fait arriver un courant de chlore jusqu'à saturation de l'alcali. On procède ensuite absolument comme nous l'avons exposé dans le premier exemple. Le poids du sulfate de baryte donne, pour le soufre, une assez grande approximation.

On voit que la présence du plomb oblige à prendre, pour le dosage du soufre, les mêmes précautions que la présence d'une gangue calcaire ; il faut ajouter à la liqueur alcaline une proportion de carbonate alcalin assez grande pour décomposer com-

Digitized by Google

plétement le sulfate de plomb. En employant l'eau régale seule, on n'arriverait pas à déterminer le soufre avec une approximation suffisante ; la faible solubilité du sulfate de plomb, la propriété que possède le chlorure de plomb de cristalliser facilement, introduiraient dans le dosage du soufre des difficultés à peu près insurmontables.

2° *Détermination de l'arsenic, de l'antimoine et des métaux.* — On attaque 3 grammes du minerai par l'eau régale très-chlorhydrique ; on ajoute environ 1 gramme d'acide tartrique ; on étend de beaucoup d'eau, on fait chauffer presqu'à 100 degrés, et on filtre aussi rapidement que possible ; il s'agit d'éviter, pendant la filtration, tout refroidissement qui produirait la cristallisation d'une partie du chlorure de plomb.

On lave longtemps le filtre avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et chauffée à l'ébullition. On fait ensuite sécher le filtre, on le brûle dans une capsule de porcelaine, et sous le moufle ; on pèse le quartz, qui doit être la seule matière fixe contenue dans la capsule.

On n'est jamais certain d'avoir dissous la totalité du chlorure de plomb; il est donc nécessaire de vérifier que la matière calcinée, dont on a pris le poids, ne noircit pas au contact du sulfhydrate.

Lorsque ce réactif produit une coloration brune appréciable, il est prudent de recommencer l'attaque, en prenant des précautions plus grandes pour ne pas laisser de chlorure de plomb avec le quartz.

La liqueur chlorhydrique filtrée laisse presque toujours déposer des cristaux de chlorure de plomb par refroidissement ; on doit faire chauffer la liqueur jusqu'à ce que ces cristaux soient de nouveau dissous ; on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur bouillante, et on sature peu à peu par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré. En opérant ainsi, on arrive, bien que difficilement, à faire passer la totalité du plomb et des autres corps à l'état de sulfures, en évitant la cristallisation du chlorure de plomb. On ajoute un excès de sulfhydrate, afin de dissoudre les sulfures d'arsenic et d'antimoine.

On lave les sulfures insolubles à plusieurs reprises et par décantation, en employant de l'eau chargée de sulfhydrate. Lorsqu'on peut espérer d'avoir enlevé à ces sulfures la totalité des

Digitized by Google

sulfosels ammoniacaux dont ils sont imprégnés, on les fait passer sur un filtre; on achève le lavage avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

L'évaluation de l'arsenic et de l'antimoine, contenus dans la dissolution, est faite par la série d'opérations que nous avons exposée pour le premier exemple : les opérations sont même un peu plus simples dans le cas que nous considérons maintenant, parce qu'on n'a pas à tenir compte du nickel.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique; on lave longtemps par décantations le précipité de soufre et de sulfure d'arsenic et d'antimoine : on le reçoit sur un filtre pesé; on pèse après dessiccation. Sur une partie de ce précipité, on détermine le soufre; sur une autre partie, on dissout le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique; on pèse de nouveau le mélange de soufre et de sulfure d'arsenic, qui n'a pas été dissous par l'acide chlorhydrique; on fait la détermination du soufre, et on évalue l'arsenic. On déduit l'antimoine par différence, par la comparaison de tous les nombres obtenus dans ces diverses opérations.

Les sulfures insolubles dans le sulfhydrate contiennent le plomb, le cuivre, le fer et le zinc du minerai. On les sépare le plus possible du filtre; on brûle le papier seul dans une capsule de porcelaine; on réunit les sulfures aux cendres du filtre, et on les traite, dans la capsule, par l'acide azotique un peu étendu. Lorsque les sulfures sont entièrement décomposés, on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique; on évapore très-lentement à siccité; on chauffe le résidu au rouge sombre, jusqu'à ce que tout l'acide en excès ait été volatilisé; on laisse refroidir et on traite par l'eau. On lave par décantations la partie insoluble (oxyde de fer, sous-sulfate de fer, sulfate de plomb, retenant un peu de sous-sulfates de cuivre et de zinc); on l'imprègne d'acide sulfurique, on évapore à sec, on chauffe au rouge sombre et on traite encore par l'eau. Par ces opérations, on obtient :

1° Une dissolution dans l'eau, qui renferme à l'état de sulfates la totalité des oxydes de cuivre et de zinc, une petite quantité d'oxyde de plomb et d'oxyde de fer;

2° Une partie insoluble, qui contient de l'oxyde de fer, du sous-sulfate de fer et du sulfate de plomb.

[Dissolution. On traite la dissolution par l'ammoniaque; on fait chauffer à l'ébullition; on précipite ainsi la totalité de l'oxyde de fer et la

Digitized by Google

plus grande partie du sulfate de plomb. Après avoir filtré, on verse un peu d'oxalate d'ammoniaque, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures. Ce réactif précipite le reste du plomb ; la liqueur ammoniacale ne contient plus que le cuivre et le zinc.

Les deux précipités produits par l'ammoniaque et par l'oxalate sont peu volumineux. Lorsque le traitement des sulfures par l'acide sulfurique a été fait avec les soins convenables, on ne dissout par l'eau qu'une quantité extrêmement faible de sulfates de fer et de plomb; on peut donc négliger, sans s'exposer à commettre une erreur appréciable, les oxydes de cuivre et de zinc, qui sont entraînés par l'oxyde de fer précipité par l'ammoniaque. L'oxyde de fer, le sulfate et l'oxalate de plomb sont réunis aux sulfates qui sont restés indissous par l'eau.

Pour doser le cuivre et le zinc contenus dans la liqueur ammoniacale, on acidifie cette liqueur par l'acide chlorhydrique, on fait chauffer à 60 degrés environ, on fait arriver un courant très-rapide d'acide sulfureux, et on verse du sulfocyanhydrate d'ammoniaque. On pèse le cuivre à l'état de sulfure Cu^2S. Il faut ensuite faire chauffer la liqueur à l'ébullition, filtrer pour séparer le soufre qui se dépose, saturer les acides de la liqueur par l'ammoniaque, et ajouter du sulfhydrate : le zinc est ainsi précipité à l'état de sulfure; on le lave avec de l'eau très-faiblement chargée de sulfhydrate, et on le transforme en oxyde par grillage sous le moufle.

On obtient, dans ces opérations, par les pesées du sulfure de cuivre et de l'oxyde de zinc, une approximation assez grande pour les proportions des deux métaux, cuivre et zinc.

Partie insoluble.

La matière insoluble dans l'eau, à laquelle on réunit les précipités successifs donnés par l'ammoniaque et par l'oxalate d'ammoniaque, contient la totalité des oxydes de fer et de plomb, avec des traces d'oxydes de cuivre et de zinc. On fait chauffer cette matière jusqu'à l'ébullition, et pendant douze heures environ, dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude, contenant de 5 à 6 parties de carbonate alcalin pour 1 partie de matière insoluble. On cherche à obtenir la décomposition totale des sulfates, et, pour cela, il est nécessaire que le carbonate alcalin soit en assez grand excès; il importe cependant beaucoup de ne pas dépasser les proportions que nous venons d'indiquer, parce que le carbonate de plomb et l'oxyde

Digitized by Google

de fer sont un peu solubles dans les dissolutions concentrées des carbonates alcalins.

On étend de beaucoup d'eau, et on laisse en repos pendant deux jours au moins; on lave la partie insoluble par décantations, afin de dissoudre les sels alcalins dont elle est imprégnée.

On doit essayer les liqueurs décantées, et vérifier qu'elles ne contiennent pas une quantité appréciable de plomb et de fer, en leur ajoutant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. Si ce réactif ne produit qu'une très-légère coloration brune, on peut négliger la faible proportion d'oxydes métalliques que renferment les liqueurs, et continuer les opérations. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque le sulfhydrate produit un précipité noir dans les liqueurs alcalines, il faut attendre que ce précipité soit déposé nettement; on le lave deux fois au moins par décantation avec de l'eau légèrement chargée de sulfhydrate ; on le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique concentré. On étend d'eau; on sépare le soufre par filtration, et on emploie cette liqueur acide pour attaquer le carbonate de plomb et l'oxyde de fer, qui sont restés indissous dans la dissolution de carbonate de soude. Dans le premier cas, on dissout directement l'oxyde de fer et le carbonate de plomb dans l'acide chlorydrique.

On obtient ainsi, de toute façon, une dissolution chlorhydrique contenant la totalité du plomb et du fer. On précipite le plomb à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré ; on transforme le sulfure en sulfate; on pèse le sulfate de plomb calciné au rouge sombre dans une capsule de porcelaine tarée d'avance; on calcule la proportion du plomb d'après le poids du sulfate de plomb.

La liqueur chlorhydrique ne contient plus que le fer; on la traite comme nous l'avons indiqué plusieurs fois. On chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur; on sépare le soufre par filtration ; on fait passer le protoxyde de fer à l'état de peroxyde; on sature par l'ammoniaque ; on pèse enfin le peroxyde de fer calciné.

Toutes ces opérations sont longues et délicates ; cependant, elles peuvent conduire à des déterminations suffisamment exactes pour le plomb, le fer, le cuivre, le zinc, le soufre et le quartz : il n'y a d'incertitude que pour l'arsenic et l'antimoine, dont la séparation ne peut pas être faite avec netteté.

Digitized by Google

§ 4. — Produits d'art.

Nous ne pouvons examiner qu'un très-petit nombre des produits d'art donnés par les usines qui traitent les minerais de cuivre. Les procédés métallurgiques diffèrent beaucoup les uns des autres; ils varient dans les divers pays, avec la nature des minerais et des combustibles, avec les habitudes commerciales, etc.; et nous ne pouvons décrire ici, même en peu de mots, les diverses méthodes de traitement. Nous citerons seulement : le *cuivre rouge*, les *cuivres noirs*, les *mattes*, les *minerais grillés* et les *mattes grillées*, les *scories*. Nous examinerons dès maintenant les principaux alliages qui contiennent du cuivre : le *maillechort*, le *bronze*, le *laiton*.

CUIVRE ROUGE.

Le cuivre rouge en lingots et le cuivre travaillé en fils, en plaques, etc., sont très-rarement d'une pureté parfaite; ils contiennent presque toujours des traces, souvent même des quantités dosables, de soufre, de fer, de plomb, d'arsenic, d'étain, d'antimoine; ils renferment quelquefois de l'argent, du nickel, du cobalt. Tous ces corps étrangers, et principalement l'arsenic et l'antimoine, influent sur les qualités industrielles du cuivre et sur sa valeur commerciale.

Le cuivre en lingots contient fréquemment du carbone ou de l'oxygène, à l'état de carbure de cuivre ou d'oxydule de cuivre, uniformément disséminé dans la masse métallique. Le cuivre qui contient une proportion appréciable d'oxygène ou de carbone, ne se laisse pas travailler avec facilité, soit sous le marteau, soit au laminoir. L'une des plus grandes difficultés du *raffinage*, c'est-à-dire de la fusion qui précède l'élaboration du métal, est d'amener le cuivre à un point tel qu'il ne renferme ni carbone, ni oxygène, et de le maintenir en cet état jusqu'à ce que le métal soit solidifié dans les lingotières. On reconnaît assez bien à la couleur et au grain du cuivre s'il renferme du carbone ou de l'oxygène; il n'est pas utile, au moins en général, de chercher à constater au laboratoire la présence de l'oxygène ou du carbone dans un échantillon de cuivre métallique.

Digitized by Google

Les corps étrangers contenus dans la plupart des cuivres du commerce proviennent des minerais; on ne parvient pas à les éliminer complétement en multipliant les opérations métallurgiques, en prolongeant les diverses périodes de l'affinage et du raffinage. Il importe beaucoup de constater leur présence, d'évaluer approximativement leur proportion, et de chercher à reconnaître si ces corps sont uniformément ou irrégulièrement disséminés dans la masse du cuivre. L'influence que ces corps exercent sur la qualité du cuivre est, en effet, très-variable, non-seulement avec leur nature et leur proportion, mais encore avec la régularité plus ou moins grande de leur répartition dans le cuivre.

Le plomb cependant ne provient pas toujours des minerais : dans un grand nombre d'usines on ajoute une proportion assez grande de ce métal vers la fin de l'affinage, dans le but d'enlever au cuivre une partie de l'antimoine qu'il renferme. Le cuivre et le plomb n'ont pas d'affinité chimique; leurs densités sont très-différentes; de là résulte que la plupart des lingots de cuivre ne contiennent que des traces tout à fait négligeables de plomb, et que ce métal se trouve pour ainsi dire concentré dans les derniers lingots de chaque coulée. De plus, dans ces derniers lingots, le cuivre et le plomb sont très-irrégulièrement mélangés.

Le cuivre plombeux n'est pas ordinairement livré au commerce, en sorte que généralement on n'a pas, au laboratoire, à chercher le plomb dans les échantillons de cuivre rouge. Les corps dont il faut s'attacher principalement à contater la présence sont : le soufre, le fer, l'arsenic, l'étain, l'antimoine, le nickel, le cobalt et l'argent.

Analyse. — Les séries d'opérations qu'il faut faire pour les recherches qualitatives, et, s'il y a lieu, pour les déterminations de ces corps étrangers, présentent beaucoup d'analogie avec celles que nous avons décrites pour l'examen du cuivre natif en morceaux; nous insisterons seulement sur celles des opérations qui offrent quelque particularité.

D'après l'observation que nous avons faite au commencement de ce paragraphe, relativement à l'hétérogénéité des cuivres rouges, il convient de répéter quelques-unes des recherches sur un assez grand nombre de fragments pris en des points différents des lingots, des fils, des plaques, etc. Cette multiplication des

Digitized by Google

recherches ayant pour seul but de constater le degré d'homogénéité du cuivre, on peut ne faire qu'une seule analyse complète, et répéter sur des échantillons différents seulement les recherches relatives à celui des corps étrangers qui a été signalé par la première analyse comme étant en proportion dominante.

Soufre, arsenic, antimoine, argent. — Nous n'avons rien à ajouter à ce que nous avons dit précédemment (analyse du cuivre natif) pour les recherches qualitatives; pour les évaluations du soufre et de l'argent, on peut suivre la même marche. Il n'en est pas toujours de même pour l'arsenic et pour l'antimoine, qui souvent se trouvent dans les cuivres du commerce en proportion trop forte pour qu'on puisse les évaluer en se servant de l'appareil de Marsh.

Lorsque ce cas se présente, on attaque de 5 à 6 grammes du cuivre par l'eau régale; on ajoute à la liqueur environ 0gr,60 de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique; on étend d'eau, et on verse de l'ammoniaque en grand excès; on lave longtemps le précipité avec de l'eau ammoniacale. Ce précipité contient, avec le peroxyde de fer, la totalité des acides de l'arsenic et de l'antimoine[1], et une très-petite proportion d'oxyde de cuivre; il ne renferme pas d'oxydes de nickel et de cobalt. En opérant ainsi, on parvient à simplifier notablement l'évaluation de l'arsenic et de l'antimoine, en éliminant le cobalt, le nickel et presque tout le cuivre.

On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique; on étend d'eau, on sature par l'ammoniaque, et on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque; on lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate le précipité de sulfures de fer et de cuivre. Comme ce précipité est relativement peu volumineux, il est possible de n'employer qu'une quantité assez faible de sulfhydrate, ce qui est très-important, puisque l'arsenic et l'antimoine sont eux-mêmes en très-petite quantité.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu; on lave le précipité de soufre, de sulfures d'arsenic et d'antimoine. On le sèche à 100 degrés, et on le pèse. Sur une partie du précipité on détermine le soufre; on traite une autre partie

[1] Nous ne parlons pas de l'oxyde d'étain. L'étain est ordinairement en proportion trop faible pour qu'on puisse l'évaluer en opérant sur 5 ou 6 grammes seulement de cuivre. Il faut chercher ce métal dans une opération spéciale.

Digitized by Google

par l'acide chlorhydrique; on fait la détermination de l'arsenic dans la matière insoluble, qui est un mélange de soufre et de sulfure d'arsenic. On calcule l'antimoine par différence.

Il convient de ne pas se borner à cette évaluation de l'antimoine par différence, surtout lorsque le nombre obtenu est très-petit; il faut précipiter l'antimoine qui a été dissous par l'acide chlorhydrique, et constater sa présence.

On fait chauffer la liqueur chlorhydrique pour expulser l'hydrogène sulfuré; on filtre; on ajoute 0gr,25 environ de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique, on sature par l'ammoniaque; on lave longtemps le précipité, on le traite par un peu d'acide sulfurique pur; on essaye le liquide dans l'appareil de Marsh. On constate que les taches sont réellement antimoniales, et on peut presque toujours estimer si l'intensité des taches répond approximativement à la proportion d'antimoine qui a été calculée par différence.

Cuivre, fer, cobalt et nickel. — On attaque de 4 à 5 grammes du cuivre proposé par l'eau régale très-chlorhydrique; on détruit l'acide azotique par l'acide sulfureux, on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure; on le pèse à l'état de sulfure. La pesée peut être faite avec une très-grande exactitude; on peut déduire du nombre obtenu la proportion des corps étrangers que renferme l'échantillon mis en expérience.

On porte la liqueur acide à l'ébullition pour expulser l'acide sulfureux; on sépare par filtration le dépôt qui se produit toujours; on verse de l'ammoniaque, et ensuite du sulfhydrate, dans la liqueur acide. On bouche la fiole, et on la laisse en repos pendant plusieurs jours. S'il se forme un précipité appréciable, on le sépare par filtration, et on le lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate. On doit chercher le cobalt et le fer dans le précipité, et le nickel seulement dans la dissolution.

On dissout les sulfures dans l'acide chlorhydrique; on chasse l'hydrogène sulfuré, on sépare le soufre; on fait passer le fer à l'état de peroxyde; on le précipite par l'ammoniaque. On recueille le précipité sur un filtre, et on le pèse après calcination. Nous devons dire que les cuivres rouges contiennent bien rarement une quantité appréciable de fer; dans la plupart des cas, on peut seulement distinguer sur le filtre une coloration très-faible due au peroxyde de fer.

Digitized by Google

Pour reconnaître la présence du cobalt dans la liqueur ammoniacale, il faut verser un peu de sulfhydrate ; on n'obtient ordinairement qu'une coloration à peine sensible ; il ne se forme presque jamais un précipité assez notable pour qu'il y ait lieu de peser le sulfure de cobalt.

Quant au nickel, contenu en dissolution dans le sulfhydrate, on l'obtient en décomposant le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu ; il se forme un précipité de soufre libre, de sulfure de nickel, de sulfures d'arsenic et d'antimoine. La coloration d'un brun plus ou moins foncé du précipité indique assez bien la présence *probable* du nickel. Il faut cependant toujours se défier de ce caractère, et traiter le précipité de manière à isoler le nickel à l'état de sesquioxyde. On fait chauffer le soufre et les sulfures dans une dissolution de potasse pure, jusqu'à ce que le soufre et les sulfures d'arsenic et d'antimoine soient dissous ; on fait passer un courant de chlore, afin de transformer le sulfure de nickel en sesquioxyde. Si cet oxyde est en quantité appréciable, on le lave par décantations ; on le reçoit sur un filtre pesé ; on sèche à 100 degrés, et on pèse. Le poids obtenu étant toujours très-faible, on ne peut espérer pour le nickel qu'une approximation douteuse ; il est même à peu près impossible de comparer les divers cuivres du commerce sous le rapport de leur teneur en nickel.

Etain. — La recherche de l'étain présente des difficultés tellement grandes, qu'on hésite presque toujours à entreprendre les opérations qui peuvent conduire à constater sa présence. On attaque un poids très-fort, de 15 à 20 grammes, du cuivre par l'eau régale très-chlorhydrique ; on ajoute à la liqueur 1 gramme environ de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique ; on sature les acides par l'ammoniaque, et on lave longtemps le précipité avec de l'eau ammoniacale.

L'oxyde d'étain est entraîné en totalité par le peroxyde de fer, en même temps que les acides de l'arsenic et de l'antimoine, et une petite quantité d'oxyde de cuivre. Le précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique ; la liqueur acide est traitée par l'ammoniaque et par le sulfhydrate ; le précipité est lavé avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Le sulfure de fer reste seul insoluble ; les sulfures d'étain, d'antimoine et d'arsenic se dissolvent en formant des sulfosels ammoniacaux. Le sulfure de cuivre reste entièrement insoluble lorsque le cuivre proposé ne renferme pas

Digitized by Google

d'étain; il se dissout au moins en partie lorsque le cuivre renferme une proportion appréciable d'étain.

Nous rappellerons ici que l'eau distillée dans des alambics étamés renferme toujours une certaine quantité d'étain, et qu'il est essentiel de n'employer pour les diverses opérations que de l'eau obtenue dans des appareils en verre, ou dans un alambic en platine.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-étendu, ce qui produit un précipité de soufre et des sulfures d'arsenic, d'antimoine, d'étain et de cuivre. La coloration brune du précipité, qui est produite par le sulfure de cuivre, démontre indirectement la présence de l'étain. Pour obtenir une indication plus certaine, on lave le précipité par décantations; on le fait passer dans une capsule de porcelaine; on verse un peu d'acide azotique et d'acide sulfurique, on évapore lentement à sec, et on chauffe le résidu au rouge sombre tant qu'on voit se dégager des vapeurs blanches d'acide sulfurique.

Après refroidissement, on traite par l'eau; on laisse le liquide agir pendant quelques heures; on décante, on met dans la capsule quelques gouttes d'acide sulfurique, et on répète l'évaporation à sec, la calcination du résidu au rouge sombre, et le traitement par l'eau. Ces opérations ont pour but d'enlever au sulfate d'étain, qui reste bien nettement insoluble après avoir été chauffé au rouge sombre, le cuivre, et en même temps la plus grande partie, sinon la totalité, de l'arsenic et de l'antimoine; il convient de répéter ces opérations tant qu'on peut constater des traces de cuivre dans la liqueur décantée.

Lorsqu'on a obtenu le sulfate d'étain bien exempt de sulfate de cuivre, mais renfermant encore une proportion appréciable des acides de l'arsenic et de l'antimoine, on le fait fondre, dans la même capsule, avec environ 3 parties de carbonate de soude; on traite la matière par l'acide chlorhydrique; l'étain se trouve alors dans cette liqueur acide avec très-peu d'arsenic et d'antimoine. On fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur franchement acide, on étend d'eau à mesure que l'hydrogène sulfuré est en plus grand excès; on cesse de faire arriver le gaz lorsque la liqueur très-étendue émet une odeur très-forte, et on attend que le gaz se soit en grande partie dégagé à la température ordinaire. La présence de l'étain est constatée par la for-

Digitized by Google

mation d'un précipité grenu, d'un jaune un peu foncé, devenant presque noir par calcination au rouge sombre dans un creuset de porcelaine, et à l'abri du contact de l'air.

On voit combien les opérations sont longues et délicates; de plus, le résultat est un peu incertain, puisque le dernier précipité, qui est considéré comme caractérisant la présence de l'étain, peut renfermer un peu de sulfure d'antimoine.

CUIVRE NOIR.

Dans les usines, le nom de *cuivre noir* s'applique à des matières métalliques très-diverses, à tous les produits qui peuvent être portés à l'affinage. Leur composition et leur teneur en cuivre varient entre des limites très-étendues, suivant la nature des minerais et suivant le mode de traitement métallurgique.

Les cuivres noirs provenant du traitement du cuivre natif (fonte des scories), des minerais oxydés ou carbonatés, renferment principalement du fer; bien que leur teneur en cuivre soit, en général, très-élevée, de 88 à 97 pour 100, leur affinage est difficile, et on est presque toujours forcé d'ajouter du soufre au bain métallique pour faciliter la séparation du fer.

Les cuivres noirs qui sont produits dans le traitement de minerais pyriteux très-purs contiennent du fer et du soufre : comme leur affinage se fait avec facilité toutes les fois que le soufre est en proportion suffisante, on ne cherche pas à obtenir une teneur en cuivre très-élevée; ils tiennent ordinairement de 75 à 85 pour 100 de cuivre.

Le traitement des minerais pyriteux impurs donne des cuivres noirs contenant du soufre, du fer, de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain, du nickel, du cobalt, du plomb, du zinc. L'affinage de ces produits offrant beaucoup de difficultés, on cherche généralement à enlever le plus possible des corps étrangers avant de procéder à l'affinage proprement dit : les cuivres noirs ont une teneur assez élevée.

Il est rarement nécessaire de faire l'analyse complète de ces produits : les directeurs des usines se rendent aisément compte de la nature des corps étrangers qui peuvent être contenus, d'après la nature des minerais traités, d'après les soins apportés aux diverses opérations du traitement; il leur suffit ordinairement de connaître la teneur en cuivre.

Digitized by Google

Dans un petit nombre d'usines qui achètent des cuivres noirs, ces produits sont essayés par voie sèche ; l'essai donne aux acheteurs tous les renseignements qui leur sont utiles, soit sur la teneur en cuivre, soit sur les difficultés que présentera l'affinage. L'essai remplace l'analyse, qui exige beaucoup trop de temps et ne peut être faite que par des chimistes habiles.

Analyse. — Les cuivres noirs ne sont jamais homogènes ; l'analyse d'un seul échantillon ne suffit pas pour déterminer la composition d'un certain nombre de lingots ; il faut multiplier les analyses, et prendre la moyenne de tous les résultats obtenus. C'est là une condition à laquelle on ne peut se résigner que dans des cas très-rares, car les opérations sont longues et délicates.

Lors même qu'on se borne à faire une seule analyse, on est fort embarrassé pour préparer la matière ; les recherches qualitatives, les divers dosages, doivent être faits sur des parties différentes ; pour que les nombres obtenus puissent être comparables, il faut réduire l'échantillon proposé en un sable assez fin et à très-peu près homogène. Certains cuivres noirs se laissent pulvériser, bien que difficilement ; d'autres, au contraire, s'aplatissent sous le marteau, et on est obligé de les diviser au ciseau ou de les limer.

Lorsqu'on s'est procuré une quantité suffisante de matière sensiblement homogène, on procède à l'analyse, en suivant la marche que nous venons de tracer pour l'analyse du cuivre rouge. Comme les corps étrangers sont en quantités un peu plus fortes, on peut obtenir des dosages plus exacts ; pour l'étain seulement les difficultés sont les mêmes, et on parvient tout au plus à constater la présence de ce métal.

L'argent ne se trouve presque jamais en proportion assez forte pour qu'on puisse le reconnaître par les opérations de la voie humide : c'est toujours par un essai spécial, fait par voie sèche, qu'on doit faire l'évaluation du métal précieux.

MATTES.

Dans le traitement des minerais pyriteux on obtient, aux réverbères et aux fours à manche, des *mattes* de compositions très-diverses.

Les premières mattes, dans lesquelles on cherche ordinaire-

Digitized by Google

ment à concentrer le cuivre des minerais, contiennent à peu près en égales proportions le fer et le cuivre, à l'état de sulfures; elles renferment en outre des quantités variables de tous les corps étrangers des minerais, tels que l'arsenic, l'antimoine, l'étain, le nickel, le cobalt, le zinc, le plomb; leur teneur en cuivre dépasse rarement 30 pour 100, ce qui est une condition indispensable de la pauvreté des scories.

Les mattes qu'on obtient dans les opérations suivantes sont de plus en plus riches en cuivre; elles doivent tenir des proportions décroissantes de tous les corps étrangers, tandis que leur teneur en soufre doit rester au-dessus de 20 pour 100. Dans ces mattes riches, le cuivre n'est pas en totalité à l'état de sulfure; on distingue aisément des grains de cuivre métallique, uniformément répartis dans les sulfures, ou des fibres très-déliées de métal tapissant la surface des soufflures.

Plus les minerais traités sont impurs, et plus on doit multiplier les opérations; mais on ne parvient jamais à volatiliser ou à scorifier tous les corps étrangers; on les retrouve en proportions décroissantes, mais encore appréciables, soit dans les mattes successives, soit dans les cuivres noirs, qui, dans les dernières fontes, se rassemblent au-dessous des mattes dans les bassins de coulée.

Lorsqu'on connaît la nature des minerais traités, on peut aisément se rendre compte de ceux des corps contenus qui doivent se trouver dans les mattes; l'analyse de ces produits est alors quelquefois assez simple, et, du moins, on peut toujours tracer d'avance la marche qu'il convient de suivre. Au contraire, lorsqu'un échantillon de mattes est remis au laboratoire sans indication suffisante de la nature des minerais, il est nécessaire de diriger les opérations de manière à constater et à doser tous ceux des corps étrangers que renferment habituellement les minerais de cuivre.

L'analyse complète des mattes exige beaucoup de temps; aussi n'est-elle presque jamais faite dans les usines; elle est même très-rarement demandée aux laboratoires par les directeurs d'usines, car généralement les résultats de l'analyse arriveraient trop tard. On doit se contenter des essais par voie sèche. Dans les études théoriques sur les traitements métallurgiques, il est essentiel d'analyser tous les produits divers; on peut, dans ce

Digitized by Google

cas, consacrer aux opérations tout le temps nécessaire. C'est au point de vue des recherches scientifiques que nous décrirons la marche qu'il convient de suivre pour l'analyse d'une matte.

Analyse. — Nous prendrons pour exemple une matte provenant du traitement de minerais pyriteux contenant de la blende, de la pyrite arsenicale, du cuivre gris et des minerais de nickel. On doit chercher dans la matte : le soufre, le fer, le cuivre, le zinc, le nickel, le cobalt, l'arsenic et l'antimoine.

1° *Détermination du soufre.* — On attaque 2 grammes de matte porphyrisée par l'eau régale bouillante : on parvient ordinairement à dissoudre la totalité du soufre ; on étend d'eau, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium ; on pèse le sulfate de baryte après l'avoir convenablement purifié.

2° *Dosages des métaux.* — On opère sur 4 grammes de matte : on la dissout dans l'eau régale très-chlorhydrique[1], un peu étendue d'eau. On fait arriver de l'acide sulfureux, et on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure ; on le pèse à l'état de sulfure Cu^2S.

On chauffe la liqueur acide pour expulser l'acide sulfureux ; on sature par l'ammoniaque, on verse du sulfhydrate d'ammoniaque ; on lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate le précipité de sulfures de fer, de zinc, de cobalt.

La dissolution contient l'arsenic, l'antimoine et le nickel. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique faible ; il se produit un précipité de soufre libre, de sulfures d'arsenic, d'antimoine et de nickel ; il contient ordinairement une énorme proportion de soufre libre, ce qui rend difficile d'évaluer approximativement l'arsenic, l'antimoine et le nickel. Il convient de laver ce précipité, de le traiter par une petite quantité d'eau régale chlorhydrique, afin de dissoudre les corps qu'il s'agit de déterminer, en laissant insoluble la majeure partie du soufre.

On traite de nouveau la liqueur acide par l'ammoniaque et par le sulfhydrate, en n'employant que la proportion strictement suffisante de ce dernier réactif. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique. Le nouveau précipité ne renferme plus que très-peu de soufre libre, avec les sulfures de nickel, d'ar-

[1] La matte ne se dissout pas toujours intégralement, car elle contient souvent en mélange assez intime une certaine quantité de scories. Si les acides laissent un résidu, on le sépare et on le pèse, en le considérant comme de la scorie interposée.

Digitized by Google

senic et d'antimoine. On le traite comme nous l'avons indiqué plusieurs fois. Après l'avoir bien lavé, on le reçoit sur un filtre pesé ; on sèche à 100 degrés, et on pèse, ce qui permet de calculer la somme des poids du soufre, du nickel, de l'arsenic et de l'antimoine. On sépare le précipité du papier ; on pèse la partie qui est détachée du filtre ; on la fait chauffer dans une dissolution concentrée de potasse pure ; on fait arriver du chlore. On pèse le sesquioxyde de nickel qui reste indissous ; on dose l'acide sulfurique contenu dans la liqueur alcaline. On calcule par différence l'arsenic et l'antimoine, sans chercher à les évaluer séparément.

Ces deux corps sont fréquemment en trop petite quantité pour que le nombre obtenu soit considéré comme suffisamment approché : dans ce cas, il faut recommencer la recherche de l'arsenic et de l'antimoine sur 1 gramme de matte, et en se servant de l'appareil de Marsh. On peut presque toujours reconnaître si les taches sont formées seulement par l'arsenic, ou par l'antimoine, ou bien par les deux corps.

Pour doser le fer, le zinc et le cobalt, on traite les sulfures insolubles dans le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique concentré ; on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on sépare le soufre par filtration ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, et on verse de l'ammoniaque en excès ; le précipité, lavé longtemps avec de l'eau ammoniacale, contient le peroxyde de fer et un peu d'oxyde de zinc ; les liqueurs ammoniacales renferment l'oxyde de cobalt et le reste de l'oxyde de zinc.

On dissout le précipité dans l'acide azotique, on évapore à sec, on calcine doucement (à 180 degrés environ) le résidu, de manière à décomposer l'azotate de fer ; on traite le résidu par une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, en chauffant jusqu'à 100 degrés. Le peroxyde de fer reste seul insoluble ; on le pèse après calcination. On réunit les deux liqueurs qui renferment les oxydes de zinc et de cobalt : comme ce dernier est toujours en quantité très-faible, on opère comme si la matte n'en contenait pas ; on acidule par l'acide acétique, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré ; on grille le sulfure de zinc sous le moufle, et on pèse l'oxyde. On dissout ensuite l'oxyde dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de la potasse en excès ; on fait arriver du chlore. On observe s'il se produit un précipité de peroxyde de cobalt, et on le pèse s'il est en quantité suffisante.

Digitized by Google

3° *Argent.* — Les mattes cuivreuses sont assez souvent argentifères, mais on ne peut que bien rarement doser l'argent par voie humide. On doit faire l'essai pour argent par la voie sèche, en suivant la méthode que nous exposerons plus tard.

MINERAIS GRILLÉS. — MATTES GRILLÉES.

Minerais grillés. — On soumet au grillage les minerais pyriteux contenant beaucoup de pyrite de fer, et les minerais qui renferment une proportion un peu forte d'arsenic et d'antimoine. On cherche ordinairement à ne produire qu'une oxydation partielle, et à laisser dans les minerais une quantité de soufre assez grande pour que, dans la fusion des minerais grillés, la totalité du cuivre puisse se concentrer dans une matte de teneur assez faible.

Le grillage est fait tantôt *en tas,* tantôt dans des fours à réverbère.

Dans les tas on passe les minerais en morceaux, et les menus provenant de l'exploitation, du triage, de la préparation mécanique. L'action oxydante de l'air est très-irrégulière dans les diverses parties des tas ; elle ne s'exerce pas dans l'intérieur des morceaux un peu gros ; elle n'est pas la même à la surface des morceaux et sur les grains très-menus. Les minerais grillés sont donc très-hétérogènes, et on ne voit pas la possibilité de prélever un échantillon moyen, qui puisse représenter par sa composition chimique les minerais destinés à la fonte pour matte. Les analyses d'un certain nombre d'échantillons, pris en différents points d'un tas, ne peuvent donner que des indications erronées, sur lesquelles les directeurs des usines ne doivent pas s'appuyer pour se rendre compte du degré d'avancement du grillage.

Dans les fours à réverbère on passe des minerais plus menus, mais bien rarement des minerais amenés à l'état de sable fin ; les matières chargées étant soumises à des rablages presque continuels, l'oxydation est moins irrégulière que dans les tas. Les minerais grillés, retirés du four, présentent une homogénéité relative qui permet de prélever une prise d'essai, représentant assez bien la masse des matières. Il peut donc être utile d'en faire l'analyse.

Digitized by Google

Analyse. — Nous prendrons pour exemple l'analyse des produits du grillage au réverbère, provenant de minerais pyriteux à gangue quartzeuse, contenant un peu de pyrite arsenicale, de blende et de cuivre gris. Ils contiennent des composés très-divers, les uns produits par l'action de l'oxygène et de la chaleur, les autres résultant des transformations éprouvées à une température élevée par les parties des minerais que l'oxygène n'a pu atteindre. Pour effectuer l'analyse d'une manière complète, il faudrait déterminer : le soufre, l'arsenic, l'antimoine qui sont combinés avec les métaux, fer, cuivre, zinc ; le quartz qui est resté libre ; les composés oxydés, oxydes libres, sulfates, arséniates, antimoniates, silicates de fer, de zinc et de cuivre.

Il est impossible de dissoudre complétement les composés oxydés sans attaquer partiellement les métaux qui sont combinés avec le soufre, l'arsenic et l'antimoine. On ne peut même pas dissoudre le cuivre qui a été oxydé, en laissant insoluble la totalité du cuivre que l'oxygène n'a pas atteint. En effet, on ne peut employer que l'acide chlorhydrique pour produire cette séparation entre les composés oxydés et les composés non oxydés; il faut faire agir cet acide concentré pendant un temps très-long pour qu'il dissolve en totalité le peroxyde de fer, les arséniates, et surtout les antimoniates, qui ont été formés ou exposés à une température très-élevée; on ne peut éviter pendant tout ce temps la rentrée de l'air dans la fiole. Dans ces conditions, le perchlorure de fer et le chlorure de cuivre agissent comme dissolvants assez énergiques sur les métaux des sulfures. Dans la plupart des cas, l'acide laisse comme partie insoluble seulement une petite quantité de soufre libre et d'antimoniate de peroxyde de fer.

En présence de cette impossibilité, on doit se contenter d'évaluer la proportion du soufre, celle de l'acide sulfurique, de déterminer la totalité des métaux, de l'arsenic et de l'antimoine, sans tenir compte de leur état chimique, et de doser le quartz et la silice des silicates. Dans la comparaison de divers minerais grillés, on doit prendre les proportions de soufre et d'acide sulfurique pour servir de mesure au degré d'avancement de l'oxydation. L'analyse, réduite à ces termes, exige les opérations suivantes :

1° *Évaluation du soufre et de l'acide sulfurique.* — On attaque

Digitized by Google

2 grammes de minerai porphyrisé par l'eau régale bouillante ; on étend de beaucoup d'eau, et on laisse en repos pendant plusieurs jours ; ce repos prolongé est nécessaire pour que la portion de la silice qui est en dissolution instable puisse se déposer. On sépare la partie insoluble ; on verse du chlorure de barium dans la liqueur acide, et on pèse le sulfate de baryte.

On répète l'attaque de 2 grammes de minerai, en employant l'acide chlorhydrique seul ; on étend d'eau ; on laisse en repos pendant plusieurs jours ; on filtre, et on verse du chlorure de barium ; on pèse le sulfate de baryte. D'après ce dernier poids, on calcule l'acide sulfurique que contient le minerai proposé.

On prend la différence entre les deux poids de sulfate de baryte obtenus, et on calcule le soufre correspondant ; on a ainsi la proportion de soufre qui se trouve dans le minerai en combinaison avec les métaux, l'arsenic et l'antimoine.

2° *Détermination du quartz et de la silice.* — On attaque 5 grammes de minerai porphyrisé par l'acide chlorhydrique concentré ; on évapore à sec ; on traite le résidu par l'acide chlorhydrique ; on le lave à l'eau bouillante ; on le sèche et on le calcine au rouge. Ce résidu contient : le quartz ; la silice des silicates ; et, de plus, une certaine quantité d'antimoine qui se trouve probablement à des états divers de combinaison. Il est impossible d'analyser exactement ce mélange ; on doit chercher seulement à évaluer avec approximation le quartz et la silice.

On pèse le résidu calciné ; on le fait chauffer à 50 ou à 60 degrés au plus dans une dissolution un peu faible de potasse ; on admet que cette liqueur alcaline dissout la silice, et n'exerce pas d'action appréciable sur les combinaisons de l'antimoine. On pèse la partie insoluble, après l'avoir bien lavée à l'eau bouillante ; on considère la perte de poids comme représentant la silice des silicates.

On soumet la partie insoluble à l'action de l'hydrogène, au rouge ; on laisse refroidir dans l'hydrogène ; on attaque ensuite la matière par l'eau régale très-chlorhydrique ; le quartz seul reste insoluble ; on le pèse après l'avoir calciné.

3° *Dosages des métaux, de l'arsenic et de l'antimoine.* — Avant de procéder aux dosages, il convient de s'assurer si l'arsenic et l'antimoine sont en proportion assez faible pour qu'on puisse les évaluer en se servant de l'appareil de Marsh : dans ce cas, en effet, il n'est pas utile de tenir compte de la présence de ces deux

Digitized by Google

corps pour les séparations et pour les dosages du cuivre, du fer et du zinc.

On attaque 1 gramme du minerai par l'eau régale chlorhydrique concentrée ; on fond le résidu avec 3 parties de carbonate de soude, dans un creuset de porcelaine, et sous le moufle ; on traite la matière par l'acide chlorhydrique ; on réunit les deux liqueurs acides, qui contiennent la totalité de l'arsenic et de l'antimoine. On ajoute de l'ammoniaque en grand excès, on lave le précipité, on le traite par l'acide sulfurique, et on essaye le liquide acide dans l'appareil de Marsh.

Nous admettrons que cet essai préliminaire démontre que l'arsenic et l'antimoine sont en proportion un peu forte ; il faut tenir compte de ces deux corps dans l'analyse.

On traite 5 grammes de minerai porphyrisé par l'acide chlorhydrique, en ajoutant seulement quelques gouttes d'acide azotique : on étend d'eau ; on laisse en repos pendant plusieurs jours afin de laisser déposer la silice qui est en dissolution instable. Après avoir lavé la partie insoluble par décantations, après l'avoir séchée à 100 degrés, et séparée du filtre, après avoir brûlé le papier, on fond les cendres et cette partie insoluble avec 2 parties de carbonate de soude dans un creuset de porcelaine : on traite la matière fondue par l'acide chlorhydrique, on étend d'eau, et on laisse encore en repos pendant plusieurs jours : on sépare et on lave par décantations la silice, qui se dépose.

On réunit les deux liqueurs chlorhydriques : elles contiennent les oxydes de fer, de cuivre, de zinc, la totalité de l'arsenic et de l'antimoine, une certaine quantité de silice, et une proportion relativement considérable de soude. On fait arriver un courant assez rapide d'hydrogène sulfuré, on sature par l'ammoniaque les acides et la plus grande partie de l'hydrogène sulfuré : il se produit un précipité de silice et de sulfures de fer, de cuivre, de zinc ; l'antimoine et l'arsenic restent dissous à l'état de sulfosels. La dissolution ne renferme que très-peu de silice. On lave le précipité avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

Dans les liqueurs qui contiennent les sulfosels, on procède à l'évaluation de l'arsenic et de l'antimoine en suivant la marche que nous avons tracée plusieurs fois et en négligeant la présence de la silice.

On traite les sulfures métalliques, de fer, de cuivre, de zinc,

Digitized by Google

mélangés de silice, par l'acide chlorhydrique ; on facilite la dissolution du cuivre en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique : on filtre pour séparer le soufre ; on évapore à sec la liqueur chlorhydrique, et on traite le résidu par l'acide chlorhydrique. Il est alors permis de ne pas tenir compte de la faible quantité de silice que renferme la liqueur acide ; on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure, on le pèse à l'état de sulfure ; on procède ensuite à la séparation et au dosage des oxydes de fer et de zinc.

Mattes grillées. — Nous avons à présenter pour les mattes des observations analogues à celles que nous avons écrites pour les minerais. Le grillage des mattes se fait de deux manières différentes : en morceaux de toute dimension, dans des cases ; en grenailles assez fines, dans des fours à réverbère.

Dans le grillage en cases, l'action de l'air sur les morceaux est très-irrégulière ; les mattes grillées sont trop hétérogènes pour qu'on puisse prélever un échantillon représentant approximativement la composition des matières retirées des cases.

Lorsque le grillage est fait dans des fours à réverbère, l'oxydation est rendue presque régulière par les rablages continuels ; il est assez facile de prélever une *prise d'essai* convenable ; l'analyse offre alors un intérêt véritable.

L'analyse des mattes grillées doit être conduite comme nous venons de l'indiquer pour les minerais : les opérations sont un peu plus simples, parce qu'on n'a pas ordinairement à tenir compte des silicates. Ces composés sont toujours en proportion très-faible, car ils ne peuvent provenir que des scories interposées dans les mattes ; les silicates qui sont produits pendant le grillage par l'action des oxydes métalliques sur la sole ou sur les parois, restent adhérents aux parois du four. Dans l'analyse des mattes grillées le point le plus important est la détermination de l'arsenic, de l'antimoine, etc., de tous les corps qui sont nuisibles à la qualité du cuivre.

SCORIES.

On produit dans les usines à cuivre des scories très-diverses ; pour les unes l'analyse complète peut donner des indications très-utiles aux métallurgistes ; pour les autres, au contraire, l'analyse est inutile, il suffit de déterminer leur teneur en cuivre,

Digitized by Google

soit par des opérations de voie humide, soit même par la voie sèche. Nous devons dire quelques mots sur les principales méthodes de traitement des minerais de cuivre, afin de mieux faire comprendre quelles sont les scories pour lesquelles il est indispensable de faire des analyses, toujours longues et délicates.

Traitement des minerais oxydés et du cuivre natif. — Le cuivre natif est fondu dans des fours à réverbère, disposés de telle manière que les flammes soient peu oxydantes : il se forme cependant une proportion assez notable d'oxydule de cuivre, qui facilite beaucoup la fusion des gangues. Les scories produites sont généralement siliceuses et riches en cuivre.

Ces scories sont fondues au four à manche avec addition de calcaire : la fonte donne du cuivre noir très-ferreux et des scories qui contiennent encore un peu d'oxydule de cuivre, et des grenailles de cuivre disséminées avec plus ou moins de régularité. Ce mode de traitement des scories au four à manche est peu rationnel : il faudrait ajouter une certaine quantité de pyrites de cuivre, afin d'utiliser le soufre comme agent de réduction, et afin d'obtenir du cuivre noir moins ferreux, contenant assez de soufre pour que l'affinage soit facile.

Les produits du traitement des scories au four à manche seraient dans ce cas : du cuivre noir, contenant un peu de soufre et de fer ; une matte un peu riche en cuivre ; des scories pauvres, renfermant le cuivre en partie à l'état d'oxydule, en partie à l'état de grenailles de matte, en partie à l'état de matte uniformément répartie dans la masse des scories. L'analyse de ces scories présenterait alors le même intérêt que celle des scories provenant de la fonte des minerais pyriteux au four à manche.

Dans le traitement du cuivre natif, tel qu'il est pratiqué dans les usines, il est généralement peu utile de faire l'analyse complète des scories. Pour les scories des fours à réverbère, il convient de déterminer la proportion de silice et la teneur en cuivre, afin de pouvoir calculer approximativement la quantité de calcaire qu'on doit ajouter pour la fonte au four à manche. Pour les scories du four à manche, on reconnaît aisément à l'usine, d'après leur fluidité, si la proportion du fondant calcaire est convenable ; au laboratoire, on a seulement à doser le cuivre qu'elles contiennent.

Les minerais oxydés sont fondus ordinairement dans des fours

Digitized by Google

à tuyères : la réduction de l'oxyde de cuivre est produite par le combustible, agissant par lui-même au contact des matières pâteuses ou fondues, et par les gaz dans les parties supérieures des fours. On obtient du cuivre noir plus ou moins ferreux, et des scories riches ou pauvres, suivant la nature des minerais, suivant la marche de l'opération. Les scories contiennent le cuivre sous deux états, à l'état de grenailles disséminées irrégulièrement, à l'état d'oxydule, quelquefois même d'oxyde de cuivre, combiné avec la silice.

Le directeur d'une usine peut facilement apprécier la nature des minerais, et composer les lits de fusion de telle manière que les scories prennent une fluidité convenable, en sorte que l'analyse des scories est généralement inutile : il faut seulement déterminer leur teneur en cuivre. On ne doit faire l'analyse des scories, doser la silice et les bases, que dans des cas spéciaux, par exemple, lorsque la fonte marchant mal, le directeur ne parvient pas à se rendre compte de la cause du dérangement.

Traitement des minerais pyrifieux. — Dans les cas les plus simples le traitement des minerais pyriteux comprend les opérations suivantes :

1° Grillage des minerais en grands tas ;

2° Fonte des minerais grillés dans des fours à tuyères, avec addition de matières très-diverses, notamment des fondants pour l'oxyde de fer et pour les gangues terreuses, et des produits riches en cuivre, provenant des autres opérations. On obtient deux produits seulement ; une matte, dont la teneur en cuivre ne s'élève pas ordinairement au-dessus de 30 pour 100 ; une scorie qui doit être assez pauvre en cuivre pour être jetée.

La scorie contient quelques grenailles de matte ; elle renferme en mélange intime avec les silicates une certaine proportion de matte et de sulfure de fer. La présence du sulfure de fer est la condition essentielle de la pauvreté des scories ; lorsque les scories ne renferment pas de sulfure de fer, elles contiennent presque toujours une certaine proportion d'oxydule ;

3° Grillage de la matte, à plusieurs feux, dans des cases ;

4° Fonte des mattes grillées avec addition de scories, quelquefois même de minerais très-riches et très-purs. Cette seconde fonte donne trois produits : du cuivre noir; une matte très-riche

Digitized by Google

en cuivre; des scories, qui renferment de l'oxydule de cuivre, et des grenailles irrégulièrement disséminées de cuivre noir et de matte.

Les secondes mattes sont grillées en cases, et passées dans la fonte en même temps que les premières : les scories sont fondues en totalité soit dans la première, soit dans la seconde fonte;

3° Affinage et raffinage du cuivre noir au petit foyer ou dans un grand réverbère, suivant les localités et l'importance de l'usine. Ces opérations donnent du cuivre en lingots, et des scories peu siliceuses, très-riches en cuivre : elles sont passées dans l'une des deux fontes. Elles contiennent de l'oxydule de cuivre, des grenailles de cuivre de toute dimension, très-irrégulièrement disséminées : elles renferment une partie des corps étrangers du cuivre noir, arsenic, antimoine, étain, nickel, etc.

Lorsqu'on traite des minerais pauvres, ou des minerais très-impurs, on doit modifier un peu la série des opérations; à la seconde fonte on ajoute des minerais pyriteux purs, en quantité suffisante pour qu'il ne se produise pas de cuivre noir.

On obtient seulement une matte un peu riche, et des scories contenant peu d'oxydule de cuivre. Ces scories sont entièrement passées dans la première fonte. Les mattes sont grillées en cases et fondues avec addition de minerais riches et purs : à cette troisième fonte on obtient du cuivre noir, une matte riche qui est repassée dans la même fonte après grillage en cases, et des scories riches.

En Angleterre, toutes les opérations sont faites dans des fours à réverbère, mais on multiplie, et on modifie ces opérations suivant la nature des minerais qui ont été achetés par l'usine.

Les seules scories qui puissent être jetées sont celles de la première fonte : elles diffèrent un peu de celles qui sont produites dans les fours à tuyères, en ce qu'elles contiennent, à l'état de mélange, des fragments de quartz et de roches siliceuses qui n'ont pas été dissous dans les silicates, à cause de la rapidité de la fusion. Elles contiennent du reste, comme les scories des fours à tuyères, des grenailles de matte irrégulièrement réparties, de la matte et du sulfure de fer en mélange intime. Dans la fusion au réverbère, la présence du sulfure de fer dans les scories est une condition absolue de leur appauvrissement.

Ces explications abrégées sur le traitement métallurgique des

Digitized by Google

minerais de cuivre permettent de comprendre dans quel cas il est nécessaire de procéder à l'analyse des scories, et dans quel but les opérations doivent être conduites. Il est utile d'analyser les scories de la première fonte, en écartant autant que possible les morceaux qui renferment des grenailles visibles : en effet, ces morceaux sont passés dans les fontes suivantes, et il est impossible de prélever un échantillon qui représente approximativement les scories sous le rapport des grenailles.

Il faut chercher la composition des silicates, indépendamment des fragments de quartz et de roches siliceuses ; il importe surtout de constater dans quelle proportion la matte et le sulfure de fer sont mélangés avec les silicates.

Quant à la teneur en cuivre des scories, on ne peut la déterminer avec une exactitude suffisante par l'examen d'un seul échantillon, il convient de multiplier les prises d'essai pour les scories qui doivent être jetées, et d'évaluer exactement le cuivre contenu. La teneur en cuivre des scories jetées, c'est-à-dire la perte de cuivre faite dans le traitement métallurgique, ne peut être fixée que par la moyenne des résultats obtenus sur un très-grand nombre de prises d'essai.

Pour les scories de plus en plus riches, qui sont produites dans les fontes successives des mattes, on n'a pas un grand intérêt à déterminer la composition des silicates : les chefs fondeurs reconnaissent aisément à l'allure des fontes quelles matières il convient d'ajouter aux lits de fusion pour donner aux scories la fluidité désirable. Il suffit ordinairement d'évaluer la teneur en cuivre.

Leur analyse est utile seulement dans les études théoriques des diverses méthodes : il faut alors déterminer la composition des silicates, et principalement chercher dans quelles proportions les scories absorbent ceux des corps qui sont nuisibles à la qualité du cuivre, tels que l'arsenic, l'antimoine, l'étain, le zinc, le nickel et le cobalt. Ces analyses doivent être faites sur des échantillons convenablement choisis et débarrassés autant que possible, par triage, des grenailles de matte et de cuivre noir.

Les crasses ou scories du rôtissage, de l'affinage et du raffinage, ne sont pas homogènes : elles contiennent des grenailles tellement irrégulières, qu'il est à peu près impossible de prélever un échantillon moyen : on ne peut, au laboratoire, que

Digitized by Google

chercher si dans les opérations métallurgiques on est parvenu à faire passer dans les scories une quantité notable des corps nuisibles, c'est-à-dire qu'on doit s'attacher principalement à la recherche de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain et du nickel.

Nous citerons quelques exemples de la composition des scories obtenues dans les fontes successives de la méthode galloise :

	Première fonte.	Deuxième fonte.	Fonte des scories.	Scories d'affinage.
Silice	48,00	35,00	41,20	42,60
Alumine	3,15	1,15	1,20	2,00
Chaux	6,50	2,00	2,10	»
Magnésie	0,15	»	»	»
Protoxyde de fer	37,50	57,00	53,00	6,20
Sulfure de fer	1,60	»	»	»
Matte	0,50	1,00	»	»
Arsenic et antimoine	traces	traces	0,50	0,60
Oxydes d'étain, de nickel, de cobalt	»	1,10	0,25	3,50
Oxydule de cuivre	»	2,20	»	45,00
	97,40	99,45	98,25	99,90

Les scories de la première fonte sont difficilement attaquables par l'acide chlorhydrique concentré : elles ne sont pas complétement décomposées par l'acide azotique. On a calculé la proportion du protosulfure de fer et celle de la matte d'après les déterminations du cuivre et du soufre.

Les scories de la seconde fonte pour matte sont assez facilement attaquées par l'acide chlorhydrique, et même par l'acide azotique concentré. On a calculé la proportion de la matte contenue dans l'échantillon analysé d'après le dosage du soufre, et d'après la composition de la matte produite dans la même opération.

Les scories obtenues dans l'opération toute spéciale, *fonte des scories*, sont attaquables par l'acide chlorhydrique concentré; elles ne le sont pas, du moins complétement, par l'acide azotique : elles contiennent ordinairement des grenailles de matte et de la matte en mélange intime. La matte contenue dans l'échantillon analysé n'a pas été calculée, parce qu'il n'a pas été possible de se procurer des fragments de la matte produits dans la même opération.

Digitized by Google

Les scories d'affinage sont facilement attaquables par les acides; elles renferment de nombreuses grenailles de cuivre métallique : dans l'échantillon qui a été soumis à l'analyse, on a séparé ces grenailles avec grande attention, et on a considéré comme étant à l'état d'oxydule tout le cuivre qui a été dosé.

Nous citerons encore quelques exemples de la composition des scories obtenues dans les fours à tuyères, à *Agordo* et au *Mansfeld*.

	Agordo.		Mansfeld.	
	Fonte pour matte.	Fonte pour cuivre noir.	Première fonte.	
Silice	52,25	39,50	49,60	52,55
Alumine	5,55	1,00	12,20	15,00
Protoxyde de fer	40,10	55,20	13,25	10,15
Sulfure de fer	1,50	»	0,15	0,25
Matte	0,35	»	0,60	0,75
Oxyde de zinc	»	2,50	»	»
Oxydule de cuivre	»	2,00	»	»
Chaux	»	»	19,20	20,00
Magnésie	»	»	2,40	2,35
Fluor	»	»	1,20	1,00
	99,75	100,20	98,60	100,05

Les scories de la première fonte pour matte, d'Agordo et du Mansfeld, ne sont pas complétement attaquées par l'acide chlorhydrique concentré; elles contiennent un peu de proto-sulfure de fer et de matte. Les proportions de ces deux composés ont été calculées d'après les dosages du soufre et du cuivre, en admettant que le cuivre se trouve seulement à l'état de matte.

La scorie provenant de la fonte pour cuivre noir à l'usine d'Agordo est assez facilement attaquée par l'acide chlorhydrique, et même par l'acide azotique concentré; on a séparé aussi bien que possible les grenailles, et on a porté au tableau, comme étant à l'état d'oxydule, la totalité du cuivre indiqué par l'analyse.

Analyse. — Nous donnerons deux exemples de l'analyse des scories de cuivre, en prenant les deux cas les plus importants, les scories pauvres, qui doivent être jetées, et les scories d'affinage.

Scories pauvres. — Considérons les scories provenant de la fonte au four à manche de minerais pyriteux, imparfaitement grillés en grands tas. Nous supposons que les minerais contien-

Digitized by Google

nent de la pyrite de fer, de la blende, du sulfate de baryte et du quartz, et qu'on ajoute, comme fondant, du calcaire argileux. Nous admettons que dans la prise d'essai on sépare avec soin tous les fragments de scories contenant des grenailles de matte, ainsi que cela se pratique toujours dans les usines pour les scories qui doivent être jetées.

On doit déterminer dans l'échantillon proposé : la composition des silicates, qui renferment, comme bases, le protoxyde de fer, l'oxyde de zinc, l'alumine, la baryte et la chaux ; le sulfate de baryte qui n'a pas été décomposé pendant la fonte ; la proportion de la matte mélangée intimement avec les silicates ; il faut constater si la scorie contient du protosulfure de fer, ou bien si elle renferme, au contraire, un peu d'oxydule de cuivre combiné avec l'acide silicique : il importe surtout d'évaluer exactement la teneur en cuivre.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la détermination de la teneur en cuivre doit être répétée sur un grand nombre d'échantillons, afin qu'on puisse évaluer approximativement la perte de cuivre attribuable aux scories pauvres qui sont jetées.

On doit faire les opérations suivantes :

1° *Evaluation du sulfate de baryte.* — On fait chauffer à l'ébullition, pendant vingt-quatre heures, 10 grammes de scorie porphyrisée dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude pur : le sulfate de baryte est entièrement décomposé, et les silicates sont eux-mêmes partiellement attaqués. On lave longtemps la partie insoluble avec de l'eau bouillante. La liqueur alcaline contient un peu de silice et tout l'acide sulfurique du sulfate de baryte. On acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique ; on laisse en repos pendant plusieurs jours, afin de laisser se déposer une partie de la silice ; on filtre, s'il s'est produit un dépôt appréciable ; on verse du chlorure de barium. On pèse le sulfate de baryte, après l'avoir lavé à l'eau bouillante, et en prenant les précautions qui sont rendues nécessaires par la présence du chlorure alcalin. Il est peu utile de tenir compte de la petite quantité de silice que contient la liqueur acide : on peut considérer le poids du sulfate de baryte comme représentant assez exactement le sulfate de baryte contenu dans les 10 grammes de scorie.

2° *Dosage du soufre.* — Il est très-important de doser le soufre avec exactitude, car le nombre obtenu doit servir de point de dé-

Digitized by Google

part au calcul du proto-sulfure de fer, ou à celui de la matte, lorsque la scorie contient de l'oxydule de cuivre ; la présence de la baryte à l'état de sulfate et de silicate rend le dosage du soufre assez difficile. Nous conseillons d'adopter la méthode suivante :

On fait chauffer dans une certaine quantité d'eau, environ un demi-litre, 10 grammes de scorie porphyrisée ; on ajoute peu à peu de l'acide azotique, jusqu'à ce que la liqueur soit franchement acide ; on laisse chauffer à 60 ou 70 degrés, pendant deux heures : on s'assure, à l'aide d'un papier imprégné d'acétate de plomb, qu'il ne se dégage pas d'hydrogène sulfuré. Les sulfures sont certainement attaqués ; une partie du soufre passe à l'état d'acide sulfurique, mais la majeure partie se trouve à l'état libre.

On sature l'acide par de la potasse pure ; on ajoute ensuite de 15 à 20 grammes d'alcali et le même poids de carbonate de soude pur ; on fait chauffer à l'ébullition pendant au moins douze heures. Le soufre, l'acide sulfurique formé par l'action de l'acide azotique, l'acide sulfurique du sulfate de baryte, sont dissous en même temps qu'une partie de la silice des silicates, qui sont partiellement attaqués par l'acide et par l'alcali.

On lave la partie insoluble à l'eau bouillante ; on fait arriver un courant de chlore dans la liqueur alcaline, afin de faire passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique ; on acidifie par l'acide chlorhydrique ; on étend de beaucoup d'eau, et on laisse en repos pendant plusieurs jours ; on sépare par filtration la silice qui se dépose. On verse du chlorure de barium dans la liqueur filtrée : le précipité qui se produit peut être très-complexe ; il peut contenir, avec le sulfate de baryte, un peu de sulfate alcalin et de la silice.

On le lave longtemps à l'eau bouillante ; on le calcine au rouge sombre pendant quelques minutes ; on le traite par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, contenant un peu de chlorure de barium. La matière insoluble contient alors de la silice et du sulfate de baryte ; ce dernier composé renfermant tout le soufre des sulfures et l'acide du sulfate de baryte de la scorie.

La silice se trouve assez probablement en faible quantité ; cependant il est très-prudent d'opérer comme si elle était certainement en proportion appréciable. On fait fondre le sulfate de baryte impur avec 5 parties de carbonate de soude pur ; on reprend par l'eau bouillante ; on dissout le carbonate de baryte

Digitized by Google

dans l'acide chlorhydrique faible, et on précipite la baryte par l'acide sulfurique. On pèse enfin le sulfate de baryte. De son poids on retranche le sulfate de baryte qui existe dans la scorie, et qui est donné par la première opération. La différence est le poids du sulfate de baryte provenant du soufre contenu dans le sulfure de fer et dans la matte.

3° *Dosages de la silice et des oxydes.*—On attaque 4 grammes de scorie porphyrisée par l'acide azotique ; on évapore à sec, et on traite le résidu par le même acide. Les silicates ne sont pas entièrement décomposés par l'acide azotique ; il est donc indispensable de faire fondre le résidu avec 2 parties de carbonate de soude et de répéter l'attaque par l'acide azotique, l'évaporation à sec, et la reprise par l'acide.

On ne doit pas commencer par faire fondre les scories avec du carbonate de soude, ainsi que cela se fait généralement pour les silicates difficilement attaquables, le creuset de platine pourrait être altéré par les sulfures métalliques.

On obtient : deux liqueurs azotiques, qui renferment les oxydes de fer, de zinc, de cuivre, l'alumine, la chaux et une partie de la baryte des silicates ; un résidu qui contient du sulfate de baryte et de la silice.

On pèse le résidu après l'avoir calciné un peu au-dessus du rouge sombre ; on le fait fondre avec 4 parties de carbonate de soude ; on traite par l'eau bouillante la matière fondue. La partie insoluble contient un peu de silice et la totalité de la baryte à l'état de carbonate ; on la traite par l'acide chlorhydrique faible ; on verse de l'acide sulfurique dans la liqueur étendue. On reproduit ainsi le sulfate de baryte qui était mélangé avec la silice. En comparant les deux poids, de la silice et du sulfate de baryte et du sulfate de baryte seul, on obtient avec une approximatien suffisante la proportion de la silice. Résidu.

Il faut, de plus, comparer le poids du sulfate de baryte à celui qui a été obtenu dans la première série d'opérations, afin de calculer la baryte provenant des silicates, qui a passé à l'état de sulfate dans le traitement de la scorie par l'acide azotique. Ce nombre doit être ajouté à celui qui sera obtenu plus tard pour la baryte contenue dans les liqueurs azotiques.

On verse un excès d'ammoniaque dans les liqueurs azotiques ; on porte à l'ébullition. Il se forme un précipité complexe, qui Liqueurs acides.

Digitized by Google

renferme le peroxyde de fer et l'alumine, avec une certaine portion de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de cuivre, de la chaux et de la baryte.

La liqueur ammoniacale, après filtration, ne contient qu'une partie des terres alcalines et des oxydes métalliques solubles dans l'ammoniaque. On conserve cette liqueur ammoniacale dans une fiole bien bouchée.

On sépare le précipité du filtre, on brûle le papier seul ; on traite les cendres et le précipité par l'acide azotique ; on évapore à sec, on chauffe le résidu jusque vers 180 degrés, afin de décomposer les azotates des peroxydes ; on fait enfin chauffer le résidu à l'ébullition dans une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque : on lave avec de l'eau ammoniacale le résidu d'oxyde de fer et d'alumine. On réunit les liqueurs à la dissolution ammoniacale qui renferme le reste des terres alcalines, des oxydes de cuivre et de zinc.

On calcine et on pèse l'oxyde de fer et l'alumine : on réduit le peroxyde de fer par l'hydrogène ; on dissout le fer métallique par l'acide azotique extrêmement étendu ; on concentre la liqueur acide, dans le but de faire passer le fer à l'état de peroxyde ; on précipite cet oxyde par l'ammoniaque, et on le pèse après calcination : on conclut l'alumine par différence. Il est d'ailleurs toujours utile de peser l'alumine calcinée, et même de peser le mélange d'alumine et de fer métallique, afin de s'assurer, par la comparaison de ces poids divers, que les opérations ont été convenablement conduites.

On concentre les liqueurs ammoniacales, et on réduit leur volume de manière à remplir exactement un flacon d'un litre de capacité. On évalue la proportion du cuivre d'après l'intensité de la coloration bleue, en comparant la liqueur à des dissolutions ammoniacales contenant des poids connus de cuivre, et renfermées dans des flacons rigoureusement pareils à celui dans lequel on a introduit la liqueur ammoniacale. On peut obtenir ainsi pour le cuivre une approximation beaucoup plus grande que celle à laquelle on pourrait arriver par la pesée du cuivre à l'état de sulfure. La teneur en cuivre des scories pauvres dépasse rarement cinq millièmes.

Après avoir fait cette comparaison des couleurs, on fait passer la liqueur ammoniacale dans une grande fiole, on acidule par

Digitized by Google

l'acide acétique, et on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré : on précipite ainsi le zinc et le cuivre à l'état de sulfures ; la chaux et la baryte restent en dissolution dans la liqueur acétique.

On traite le précipité comme s'il ne contenait que du sulfure de zinc : on le grille sous le moufle pour le transformer en oxyde, et on pèse cet oxyde impur. On retranche de son poids celui de l'oxyde de cuivre, calculé d'après la teneur en cuivre de la scorie, et on obtient approximativement l'oxyde de zinc. Il est inutile de chercher une plus grande exactitude, en effectuant la séparation des deux oxydes.

Pour doser les terres alcalines, on verse de l'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur acétique, après avoir expulsé l'hydrogène sulfuré par la chaleur ; on sature l'acide acétique par l'ammoniaque ; on calcine les oxalates ; on dissout les deux terres alcalines dans l'acide chlorhydrique étendu ; on précipite la baryte par quelques gouttes d'acide sulfurique ; on pèse le sulfate de baryte. On précipite ensuite de nouveau la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et par l'ammoniaque ; on pèse la chaux à l'état de sulfate.

Discussion des résultats. — Pour interpréter les résultats obtenus d'une manière utile à la métallurgie, il est nécessaire de connaître la composition de la matte produite dans la même opération. On admet d'abord que le cuivre se trouve en entier à l'état de matte ; on calcule les quantités de fer et de soufre qui correspondent au cuivre ; lorsque le nombre qui a été trouvé pour le soufre dans l'analyse de la scorie est plus fort que le nombre calculé d'après la teneur en cuivre et d'après la composition de la matte, on peut être certain que la scorie proposée ne renferme pas d'oxydule de cuivre, et que le cuivre s'y trouve exclusivement à l'état de matte.

Désignons par S le soufre dosé dans la scorie, par S′ le soufre calculé comme entrant dans la matte ; la différence S—S′ représente le soufre du protosulfure de fer. D'après ce nombre S—S′, on calcule le fer qui existe dans la scorie à l'état de protosulfure.

On calcule enfin, d'après le fer de la matte et le fer du protosulfure, la proportion du protoxyde de fer qui entre dans la composition des silicates.

Lorsque le soufre qui est obtenu dans l'analyse est en quantité

Digitized by Google

inférieure à celle du soufre qui est calculé d'après la teneur en cuivre, et d'après l'hypothèse que le cuivre se trouve dans la scorie seulement à l'état de matte, on peut affirmer que la scorie contient de l'oxydule de cuivre, et qu'elle ne renferme pas de sulfure de fer. Dans ce cas, il faut prendre le soufre dosé comme point de départ, et calculer la proportion de cuivre qui doit être à l'état de matte; le reste du cuivre est probablement à l'état d'oxydule. Dans ce cas, la proportion de matte est ordinairement très-faible, et on peut, sans erreur appréciable, négliger le fer de la matte pour le calcul du protoxyde de fer des silicates.

Scories riches. — Considérons comme second exemple une scorie d'affinage, de laquelle on a séparé les grenailles de cuivre métallique, contenant à l'état de silicates de l'oxydule de cuivre, du protoxyde de fer, un peu d'alumine et de chaux, des oxydes d'étain, de zinc, de plomb, de nickel, renfermant une proportion appréciable d'arsenic et d'antimoine, probablement à l'état d'arséniates et d'antimoniates.

Il s'agit de déterminer approximativement la composition des silicates et la teneur en cuivre; mais le point le plus important de l'analyse est la recherche de l'arsenic, de l'antimoine, du nickel, du zinc, du plomb et de l'étain. Les opérations sont longues et délicates; les résultats sont peu certains.

1° *Evaluation de l'arsenic et de l'antimoine.* — On attaque 1 gramme de scorie porphyrisée par l'acide chlorhydrique concentré; lorsque la décomposition des silicates paraît être complète, on ajoute $0^{g},25$ de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique; on étend d'eau, et on verse de l'ammoniaque en excès. On lave à l'eau bouillante le précipité très-complexe qui est produit; il contient, avec le peroxyde de fer, la totalité des acides de l'arsenic et de l'antimoine. On fait chauffer ce précipité dans l'acide sulfurique pur; on essaye le liquide dans l'appareil de Marsh. On reconnaît aisément si les taches qui sont recueillies sur une surface de porcelaine contiennent en même temps l'arsenic et l'antimoine, ou seulement l'un de ces deux corps; on peut même distinguer lequel des deux est en proportion dominante.

Lorsque les taches sont suffisamment faibles, ce qui est le cas le plus ordinaire, on peut évaluer *à peu près* la proportion de

Digitized by Google

l'arsenic et de l'antimoine. L'évaluation est moins nette que celle qui est donnée par l'appareil de Marsh pour les corps renfermant seulement de l'arsenic; mais on doit s'en contenter parce qu'on n'obtiendrait pas plus d'exactitude par tout autre procédé.

Si les taches sont très-intenses, on peut seulement reconnaître la présence de l'arsenic et de l'antimoine; il faut chercher à doser les deux corps dans une autre série d'opérations. Nous admettrons que la scorie renferme une quantité dosable d'arsenic et d'antimoine.

2° *Dosage des oxydes.* — On attaque, par l'acide azotique, 5 grammes de scorie porphyrisée; on fait chauffer à 65 ou 70 degrés, jusqu'à ce que les silicates paraissent être à peu près complétement décomposés; on évapore à sec; on traite le résidu par l'acide azotique étendu de deux fois environ son volume d'eau; on lave par décantations la partie insoluble, en employant d'abord de l'eau acidulée par l'acide azotique, et ensuite de l'eau pure.

Les liqueurs acides contiennent les oxydes de fer, de zinc, de cuivre, de nickel, et la plus grande partie de l'alumine, de la chaux, de l'oxyde de plomb et de l'acide arsénique. Le résidu renferme la silice, l'oxyde d'étain, l'acide antimonique, un peu d'acide arsénique, d'oxyde de plomb, d'alumine et de chaux.

On calcine le résidu un peu au-dessus du rouge sombre, et on le pèse; soit P son poids. Nous indiquerons bientôt de quelle manière ce nombre peut être utilisé pour l'évaluation de la silice. On mélange le résidu avec 3 parties de carbonate de soude, on fait fondre au creuset de platine et sous le moufle; on traite la matière fondue par l'acide chlorhydrique; on ajoute un peu d'acide tartrique à la liqueur, on étend de beaucoup d'eau et on laisse en repos pendant plusieurs jours. On sépare par filtration la silice qui se dépose; on admet, ce qui n'a pas toujours lieu, que cette silice n'entraîne pas d'oxyde d'étain. Résidu.

On fait arriver dans la liqueur un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré; on étend d'eau de plus en plus, à mesure que le gaz est en plus grand excès. On attend que le précipité soit bien rassemblé, et on le lave par décantations. L'hydrogène sulfuré précipite l'étain, l'antimoine, le plomb et l'arsenic à l'état de sulfures, et ces sulfures sont accompagnés d'une proportion très-appréciable de silice. L'alumine et la chaux restent dans la liqueur acide, avec une quantité presque négligeable d'arsenic.

Digitized by Google

Considérons d'abord cette liqueur. On peut bien négliger l'arsenic qu'elle renferme, mais il faut, autant que possible, évaluer l'alumine et la chaux. Cette liqueur renfermant de l'acide tartrique, de l'hydrogène sulfuré et beaucoup de chlorure de sodium, on est obligé d'expulser l'hydrogène sulfuré par la chaleur, de séparer le soufre par filtration, de saturer l'acide libre par le carbonate de soude, d'évaporer à sec et de faire fondre le résidu avec une petite quantité de nitre. On traite ensuite la matière fondue par l'acide chlorhydrique; on précipite l'alumine par l'ammoniaque et la chaux par l'oxalate.

Ces deux précipités sont formés dans une dissolution qui renferme un énorme excès de sels alcalins; on les lave à plusieurs reprises par décantation, et on les dissout dans l'acide azotique. On conserve ces deux liqueurs acides, A, B, pour les réunir à celles qu'on obtiendra plus tard, et qui contiendront le reste de l'alumine et la chaux.

L'examen des sulfures, mélangés de silice, doit être fait de la manière suivante : le précipité a été lavé seulement par décantations; on verse dans la fiole un petit excès de sulfhydrate; on laisse le réactif agir pendant au moins douze heures. Le sulfure de plomb reste seul insoluble[1]; les sulfures d'étain, d'antimoine et d'arsenic se dissolvent dans le sulfhydrate.

On lave le sulfure de plomb d'abord avec de l'eau chargée de sulfhydrate, et ensuite avec de l'eau pure : ces lavages doivent être faits exclusivement par décantations. On dissout le plomb du sulfure par l'acide azotique très-étendu et froid; on filtre la liqueur acide, et on la réunit à celle qui contient le reste du plomb, et qui provient du traitement de la scorie par l'acide azotique.

Pour évaluer l'étain et l'antimoine, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-faible, en évitant tout excès d'acide. Il se forme un précipité de soufre, de sulfures d'étain, d'antimoine et d'arsenic. On lave ce précipité par décantations; on le traite par l'acide chlorhydrique un peu concentré, afin de dissoudre l'étain et l'antimoine.

Le sulfure d'arsenic n'est pas notablement dissous; on le

[1] La silice reste avec le sulfure de plomb; il est inutile d'en tenir compte, car elle n'entrave pas les opérations; elle demeure insoluble avec le soufre lorsqu'on traite le sulfure de plomb par l'acide azotique étendu et froid.

Digitized by Google

traite par l'acide azotique faible, et on réunit cette liqueur à la dissolution azotique qui contient le reste de l'arsenic.

L'évaluation de l'étain et de l'antimoine contenus dans la liqueur chlorhydrique présente des difficultés insurmontables ; à peine est-il possible d'obtenir pour les deux corps ensemble une approximation douteuse. On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide ; on sature par l'ammoniaque ; on bouche la fiole ; on laisse en repos pendant plusieurs heures ; on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique. On reproduit ainsi les sulfures d'étain et d'antimoine, et ils ne sont mélangés que d'une proportion assez faible de soufre lorsque les opérations ont été conduites d'une manière convenable, c'est-à-dire lorsqu'on n'a employé que la quantité d'hydrogène sulfuré nécessaire pour faire passer les métaux à l'état de sulfures.

On lave le précipité par décantations ; on le reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau.

On obtient ainsi la somme des poids du soufre, de l'étain et de l'antimoine. Il faut ensuite doser le soufre contenu dans le précipité. Les deux métaux se trouvent toujours dans les scories en très-faible proportion ; le précipité est donc peu volumineux ; il adhère presque en entier au papier ; le seul moyen de doser approximativement le soufre est le suivant : on place le papier avec le précipité dans une dissolution un peu concentrée de potasse pure ; on fait chauffer à l'ébullition ; on fait arriver un courant de chlore jusqu'à ce que le précipité ait entièrement disparu ; on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium. On pèse le sulfate de baryte après l'avoir lavé, purifié et calciné.

La présence de l'étain rend la purification du sulfate de baryte assez incertaine, en sorte qu'on n'obtient pas très-exactement le poids du soufre contenu dans le précipité. On évalue ensemble l'étain et l'antimoine par différence, et on ne peut espérer qu'une bien faible approximation.

Pour obtenir l'étain lui-même, il faudrait recommencer toutes les opérations ; elles sont trop longues pour qu'on se résigne à les faire deux fois. Nous indiquerons cependant de quelle manière on peut procéder pour arriver à peser l'étain seul ; car, dans quelques cas spéciaux, le dosage de l'étain peut présenter

Digitized by Google

un intérêt plus grand que celui de l'évaluation de l'antimoine et de l'étain.

Dosage de l'étain.

Ayant obtenu les deux sulfures d'étain et d'antimoine, mélangés de soufre, on les lave complétement par décantations; on fait passer les sulfures et le soufre dans une nacelle de porcelaine exactement pesée, on sèche à 100 degrés; on introduit la nacelle dans un tube de porcelaine luté; on fait passer de la vapeur d'eau, et on chauffe peu à peu jusqu'au rouge sombre.

Le soufre libre est volatilisé, les sulfures métalliques sont assez rapidement décomposés; il se produit de l'oxyde d'étain Sn^2O^3, qui reste dans la nacelle, et de l'oxyde d'antimoine; ce dernier se volatilise et se transforme de nouveau en sulfure au contact de l'hydrogène sulfuré. Lorsque l'action de la vapeur d'eau est terminée[1], on laisse refroidir, on retire la nacelle du tube; on imprègne l'oxyde d'étain d'acide azotique; on chauffe progressivement la nacelle au rouge sombre, sous le moufle. On pèse après refroidissement; l'augmentation de poids de la nacelle peut être attribuée au bioxyde d'étain. L'évaluation du bioxyde n'est pas rigoureuse, et, de plus, il est impossible de savoir à quel état d'oxydation l'étain se trouve dans la scorie.

Liqueurs acides.

Les liqueurs azotiques contiennent : l'acide arsénique, les oxydes de plomb, de fer, de cuivre, de zinc, de nickel, et la plus grande partie de l'alumine et de la chaux; on ajoute de l'acide acétique, et on sature presque complétement par l'ammoniaque, de manière à obtenir une liqueur acidulée, ne renfermant pas d'autre acide libre que l'acide acétique. On fait arriver de l'hydrogène sulfuré en assez grand excès; on bouche la fiole et on laisse le réactif agir pendant plusieurs jours. Le cuivre, le zinc, le nickel, le plomb, la plus grande partie du fer et de l'arsenic, sont précipités à l'état de sulfures; l'alumine, la chaux, une partie du fer et une fraction très-faible de l'arsenic restent dissous.

On lave par décantations les sulfures précipités, en employant de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré; du reste le lavage n'est pas très-long, car la liqueur acétique est assez étendue, et les corps qui restent dissous sont en quantité très-faible.

La liqueur acétique contenant encore de l'hydrogène sulfuré

[1] On reconnaît la fin de la réaction à ce que le dégagement d'hydrogène sulfuré n'a plus lieu. Il est prudent de faire passer la vapeur d'eau encore pendant quelque temps.

Digitized by Google

est traitée par l'ammoniaque ; le fer seul est précipité à l'état de sulfure ; l'alumine reste dissoute en raison de la présence de l'acide organique. On peut du reste ajouter un peu d'acide tartrique, afin de maintenir plus sûrement la totalité de l'alumine en dissolution. Le précipité de sulfure de fer doit être réuni aux sulfures qui ont été produits par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la liqueur acétique.

La dissolution contenant du sulfhydrate renferme l'alumine, la chaux et un peu d'arsenic ; on décompose le sulfhydrate par l'acide acétique, ce qui précipite le sulfure d'arsenic mélangé de soufre ; ce précipité est encore réuni aux sulfures qui ont été produits par l'hydrogène sulfuré.

Pour doser l'alumine et la chaux, il faut évaporer à sec la liqueur acétique, chauffer assez longtemps avec un peu d'acide azotique, pour décomposer la matière organique, dissoudre le résidu dans l'acide azotique, évaporer la liqueur à siccité, chauffer le résidu à 180 degrés, reprendre par l'azotate d'ammoniaque.

Après avoir ainsi séparé l'alumine de la chaux, on réunit l'alumine et la liqueur contenant l'azotate d'ammoniaque et l'azotate de chaux aux deux liqueurs A, B, qui contiennent les autres parties des deux bases ; on pèse enfin l'alumine et la chaux.

Le traitement des sulfures est assez difficile. On dissout les métaux et l'arsenic en traitant les sulfures par l'acide chlorhydrique, en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique. On sépare par filtration le soufre qui n'est pas dissous ; on fait arriver de l'acide sulfureux, on précipite le cuivre par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque, avec les précautions que nous avons indiquées précédemment ; on pèse le cuivre à l'état de sulfure Cu^2S.

On fait chauffer la liqueur filtrée afin d'expulser l'acide sulfureux, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque ; on lave le précipité avec de l'eau chargée de sulfhydrate. La dissolution contient le sulfure de nickel, et l'arsenic à l'état de sulfosel ; les sulfures insolubles sont ceux de plomb, de fer et de zinc.

Pour évaluer l'arsenic et le nickel, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique : on lave le précipité par décantations ; lorsque les sels ammoniacaux ont été complétement enlevés par les lavages, on traite le précipité d'abord par la potasse,

Digitized by Google

ensuite par le chlore ; on pèse le sesquioxyde de nickel, desséché à 100 degrés.

On acidifie la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique ; on chauffe doucement pour expulser le chlore ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré ; on sature par l'ammoniaque ; on décompose ensuite le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, et on lave longtemps par décantations le précipité qui se produit ; c'est un mélange de soufre et de sulfure d'arsenic, et ce dernier composé est ordinairement en quantité tellement faible, qu'on peut à peine le distinguer dans le soufre en excès.

On traite ce précipité par l'eau régale ; on étend d'eau et on filtre ; on mesure le volume de la liqueur, et on en prélève la cinquième partie, c'est-à-dire la fraction qui correspond à 1 gramme de la scorie ; on ajoute 0g,25 de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique ; on sature par l'ammoniaque ; on lave le précipité avec de l'eau bouillante ; on le traite par l'acide sulfurique, et on introduit la liqueur acide dans l'appareil de Marsh ; on évalue la proportion de l'arsenic d'après l'intensité des taches.

Lorsque ces taches sont trop intenses, ce qui arrive bien rarement, on répète la même expérience sur le dixième du volume de la dissolution régale ; l'approximation obtenue pour l'arsenic est alors plus incertaine, mais elle est encore plus grande que celle à laquelle on arriverait en cherchant à doser l'arsenic.

Il reste à traiter les sulfures de fer, de zinc et de plomb. On attaque ces sulfures par l'acide azotique et par l'acide sulfurique, dans une capsule de porcelaine ; on évapore à sec ; on chauffe le résidu au rouge sombre, tant qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique ; on laisse refroidir, et on traite par l'eau. On a en dissolution le sulfate de zinc avec une très-faible quantité de sulfates de fer et de plomb. On ajoute de l'ammoniaque, et un peu de carbonate d'ammoniaque ; on néglige l'oxyde de zinc qui est entraîné par l'oxyde de fer.

Dans la liqueur ammoniacale, on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré ; on grille le sulfure de zinc pour le transformer en oxyde ; on pèse l'oxyde de zinc.

Les sulfates insolubles, et le précipité donné par l'ammoniaque dans la dissolution dans l'eau, sont dissous dans l'acide chlor-

Digitized by Google

hydrique ; on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, on pèse le plomb à l'état de sulfate.

Le fer est seul dans la liqueur acide, qui renferme de l'hydrogène sulfuré ; on chasse le gaz par la chaleur ; on sépare le soufre par filtration ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde ; on sature par l'ammoniaque ; on pèse enfin le peroxyde de fer calciné.

3° *Évaluation de la silice.* — On attaque 5 grammes de la scorie porphyrisée par l'acide azotique et l'acide sulfurique ; on évapore à sec ; on traite le résidu par l'acide sulfurique étendu ; on fait chauffer pendant plusieurs heures à 50 ou 60 degrés ; on laisse refroidir ; on lave la partie insoluble avec de l'eau bouillante ; on la sèche à 100 degrés, et on calcine au rouge sombre.

Cette partie insoluble est de la silice très-impure ; elle est mélangée avec un peu d'acide antimonique, avec du sous-sulfate d'étain. On la place dans une nacelle de porcelaine, dans un tube luté, disposé dans un four à réverbère ; on fait passer un courant d'hydrogène pur et sec ; on chauffe progressivement au rouge. Il est essentiel que le courant de gaz soit un peu lent, car la silice est très-légère, et il s'agit d'en entraîner le moins possible en dehors de la nacelle. Après une demi-heure d'action de l'hydrogène au rouge, on laisse refroidir dans le gaz réductif ; on retire la nacelle du tube, et on traite la matière par l'acide chlorhydrique, ou mieux encore par l'eau régale très-chlorhydrique, étendue d'eau. L'étain et l'antimoine se dissolvent ; la silice seule reste insoluble. On pèse la silice après lavage et calcination : soit P′ son poids.

Le nombre obtenu est certainement trop faible ; on perd un peu de silice dans l'évaporation à sec, après l'attaque de la scorie par les acides sulfurique et azotique ; on en perd encore pendant la réduction par l'hydrogène, et pendant la calcination. On a donc deux nombres pour la silice ; l'un P, obtenu dans la seconde série d'opérations, est trop fort, car il s'applique à la silice mélangée d'oxyde d'étain, etc. ; l'autre P′, donné par ces dernières opérations, est trop faible.

Lorsque la différence entre les deux nombres n'est pas trop grande, on prend la moyenne entre les deux, et on peut admettre que l'évaluation de la silice n'est pas trop inexacte. Il y a du reste peu d'intérêt à doser rigoureusement la silice ; car les silicates qui se produisent dans les diverses périodes de

Digitized by Google

l'affinage ont des compositions très-variables, et il n'est pas possible de prélever une prise d'essai qui représente rigoureusement les scories d'une opération.

ALLIAGES.

Le cuivre entre en proportion plus ou moins grande dans un certain nombre d'alliages employés dans l'industrie ou dans les arts. Nous examinerons seulement : les alliages qui sont composés principalement de cuivre, de nickel et de zinc, et qui sont désignés sous les noms de *maillechort*, de *cuivre blanc*, d'*argentan*, etc.; les alliages de cuivre et d'étain, les *bronzes*, qui servent pour les canons, pour les cloches, pour des objets d'art, etc.; les alliages de cuivre et de zinc, auxquels on donne les noms de *laiton*, de *cuivre jaune*, de *tomback*, de *chrysocale*, etc.

Alliages de cuivre, de nickel et de zinc. — Ces alliages sont d'un blanc assez beau ; ils sont susceptibles de prendre un beau poli ; ils peuvent être laminés et même étirés en fils assez fins, dans certaines conditions spéciales de température et de travail. A froid ils sont assez durs, mais on parvient aisément à les réduire en sable fin sous le choc du marteau ou du pilon. Ils sont facilement attaqués par la lime ; leur densité varie suivant leur composition, depuis 7,18 jusqu'à 8,48. Les objets qui ont reçu le poli se ternissent promptement au contact de l'air humide ; on leur rend leur éclat en les frottant avec un linge fin ou avec une peau.

Ces alliages sont peu attaquables par les acides non oxydants : l'eau régale et l'acide azotique dissolvent rapidement tous les métaux. On peut dissoudre les métaux par l'acide chlorhydrique et le chlore, en faisant agir ces réactifs sur les alliages réduits en sable fin.

La composition de ces alliages est extrêmement variable, suivant les usages auxquels ils sont destinés. En outre, on emploie rarement pour leur préparation des métaux tout à fait purs, et les alliages contiennent fréquemment des proportions appréciables d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de fer, et même d'étain.

Digitized by Google

Nous citerons quelques exemples numériques de la composition de ces alliages :

	Métal chinois.		Métal allemand.		Métal français.
Cuivre	43,80...	40,40...	50,00...	60,00...	65,00
Nickel	15,60...	31,60...	24,50...	19,10...	16,00
Zinc	40,60...	25,40...	24,00...	18,25...	13,15
Plomb	» ...	traces...	0,20...	0,50...	0,15
Fer	» ...	2,60...	0,15...	0,35...	3,40
Arsenic, antimoine.	» ...	traces...	0,50...	0,65...	0,15
Etain	» ...	» ...	» ...	0,15...	0,20
	100,00	100,00	99,35	99,00	98,05

Bronzes. — Les alliages divers de cuivre et d'étain sont d'un jaune assez foncé ; ils sont en général durs, plus ou moins tenaces, et susceptibles de recevoir un très-beau poli. Leur densité est peu variable, de 8,88 à 8,95. Ils peuvent être laminés, étirés en fils, et travaillés au marteau, bien qu'avec difficulté.

Ces alliages sont rarement homogènes ; il faut les maintenir longtemps en fusion, brasser énergiquement la matière métallique fondue, et prendre des précautions spéciales à la coulée, pour obtenir des pièces d'une certaine dimension, qui contiennent dans toutes leurs parties des proportions à peu près constantes de cuivre et d'étain. Les pièces de bronze de petites dimensions, telles que les coussinets, sont fréquemment coulées sans des précautions suffisantes, et l'hétérogénéité des alliages est tellement grande, qu'on la reconnaît aisément à la cassure.

Les bronzes sont difficilement attaqués par les acides non oxydants : on parvient à les dissoudre entièrement dans l'acide chlorhydrique, en faisant agir le chlore ; la dissolution se fait avec plus ou moins de rapidité, suivant que l'alliage est plus ou moins divisé. Les bronzes sont aisément dissous par l'eau régale chlorhydrique ; l'acide azotique les attaque vivement, mais il se produit de l'oxyde d'étain insoluble, qui retient, même après de longs lavages avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, une proportion très-appréciable des oxydes de tous les métaux que renferment les alliages.

La composition des bronzes dépend des usages auxquels ils sont destinés ; mais l'homogénéité des alliages, les soins pris dans la fabrication et dans la coulée, exercent sur les propriétés utiles une influence plus grande encore que celle de la composition.

Digitized by Google

Le bronze des canons contient de 8 à 12 pour 100 d'étain, une très-faible proportion de fer et de plomb ; il est ordinairement fabriqué avec des métaux assez purs, et ne contient pas d'arsenic, d'antimoine et de nickel.

Les bronzes employés pour les statues, pour les *tam-tams*, pour les cloches, contiennent environ 20 pour 100 d'étain, mais on ne les fabrique que rarement avec des métaux purs, et souvent on introduit une quantité assez notable de métaux étrangers, de zinc, de fer, de nickel, de plomb, en sorte que la composition de ces alliages est très-variable. Il en est de même pour les alliages employés pour les coussinets, pour les colliers d'excentrique, etc. La proportion de l'étain varie de 4 à 12 pour 100.

Dans les plaques de doublage des navires la proportion du cuivre est peu variable ; elle est ordinairement comprise entre 89 et 91 pour 100 ; celle de l'étain dépasse rarement 6 pour 100 ; on introduit toujours dans ces alliages une certaine quantité de zinc et de plomb.

On a soumis à l'analyse un assez grand nombre d'échantillons de bronze, provenant d'armes, de miroirs ou d'objets d'ornement, datant d'une époque très-reculée ; la composition de ces alliages est en général peu différente de celle des bronzes fabriqués à l'époque actuelle : on a trouvé dans presque tous les échantillons du cuivre, de l'étain, du zinc, du plomb et des traces de fer.

Nous citerons un grand nombre d'exemples numériques, afin de montrer les variations que présente la composition des bronzes, suivant les usages auxquels ils sont destinés.

BRONZES ANTIQUES.

	Armes.	Miroir.	Agrafe.
Cuivre	85,30	63,50	76,35
Étain	12,15	30,20	19,00
Zinc	1,30	»	2,60
Plomb	0,50	6,00	1,45
Fer	0,15	»	0,20
	99,40	99,70	99,60

MÉTAL DE CLOCHES.

Cuivre	77,18	78,20	75,00	70,84
Étain	18,00	18,40	22,10	18,58
Zinc	0,22	»	0,80	0,90
Plomb	4,00	1,34	1,80	2,50
Fer	»	0,20	»	0,10
Arsenic et antimoine	»	0,85	»	0,05
Nickel	»	0,15	0,15	0,45
Argent	»	traces	»	0,05
	99,40	99,14	99,55	99,17

Digitized by Google

BRONZES POUR PIÈCES DE MACHINES.

Cuivre	82,55	76,62	73,50	84,29
Etain	4,97	7,20	19,27	11,24
Zinc	4,25	8,40	»	0,37
Plomb	7,00	4,80	5,81	4,10
Fer	1,30	0,90	0,50	»
Antimoine	traces	1,30	»	»
	100,07	99,22	99,08	100,00

FEUILLES DE DOUBLAGE.

Cuivre	89,60	88,50	89,30	91,70
Etain	6,70	6,20	5,70	4,50
Zinc	2,90	4,20	3,50	2,00
Plomb	0,50	0,60	0,80	1,00
Fer	traces	»	0,10	0,30
Arsenic et antimoine	»	»	0,20	0,25
	99,10	99,50	99,60	99,75

ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC. — Les alliages de cuivre et de zinc ont une couleur jaune, ordinairement très-belle, dont la teinte varie avec la proportion du zinc. La couleur se rapproche un peu de celle de l'or pour les alliages qui contiennent environ 20 pour 100 de zinc, et 80 pour 100 de cuivre. Lorsque la proportion du zinc est plus forte, la couleur est un peu verdâtre ou un peu grise.

Les alliages de cuivre et de zinc sont malléables et ductiles lorsqu'ils ne renferment pas trop de zinc : il faut toujours prendre des précautions spéciales pour obtenir des fils très-fins ou des feuilles très-minces, car au-dessous du rouge sombre ils sont très-fragiles. Ils ont plus de roideur que le cuivre rouge ; cependant ils graissent la lime ; lorsque ces alliages doivent être travaillés à la lime, il est nécessaire d'introduire dans leur composition un peu d'étain, de plomb et de fer, afin de leur donner une dureté suffisante.

Ces alliages sont susceptibles de prendre un très-beau poli ; ils se ternissent assez promptement à l'air. Lorsqu'on les chauffe fortement dans un creuset fermé, ils perdent la plus grande partie du zinc ; mais il faut chauffer longtemps à la température des essais du fer pour que tout le zinc soit volatilisé : quelques chimistes affirment même qu'à ce degré de chaleur le cuivre retient encore de 2 à 3 pour 100 de zinc.

Digitized by Google

Les acides non oxydants attaquent lentement et fort incomplétement les alliages, alors même qu'ils contiennent une forte proportion de zinc. On dissout assez facilement les métaux en attaquant les alliages très-divisés par l'acide chlorhydrique et le chlore. L'acide azotique et l'eau régale les attaquent très-rapidement.

La composition des alliages de cuivre et de zinc présente une grande diversité : le *chrysocale* contient de 18 à 20 pour 100 de zinc ; le *laiton*, employé pour les feuilles de doublage des navires, pour les tringles, pour les fils, etc., renferme de 33 à 34 pour 100 de zinc ; les alliages dont on se sert pour les objets de moulerie contiennent une proportion de zinc encore plus forte, de 40 à 50 pour 100. Nous citerons seulement quelques exemples numériques de la composition des laitons :

	Feuille de doublage.	Tringle.	Pièces de machines.	
Cuivre	66,50	87,80	62,75	64,80
Etain	»	»	»	1,30
Zinc	33,00	6,80	35,58	31,40
Plomb	0,10	1,70	1,65	2,35
Fer	traces	1,60	»	0,17
Arsenic et antimoine	traces	2,10	traces	»
	99,60	100,00	99,98	100,02

Analyse. — D'après les exemples numériques que nous venons de citer, les divers alliages contiennent en proportions variables du cuivre, de l'étain, du zinc, du plomb, du nickel, du fer, de l'arsenic et de l'antimoine. Un échantillon étant soumis à l'examen analytique, on reconnaît aisément à son aspect à quelle classe d'alliages il se rapporte, et quels sont les métaux qui entrent en proportions dominantes dans sa composition ; mais il faut toujours constater la présence des autres corps, et diriger les opérations de manière à évaluer leurs proportions.

On doit appliquer aux alliages des méthodes différentes d'analyse, suivant qu'ils ne contiennent pas d'arsenic et d'antimoine, ou qu'ils renferment des quantités appréciables de ces deux corps. Il faut donc commencer l'examen par la recherche qualitative de l'arsenic et de l'antimoine : c'est là une opération préliminaire indispensable qui, seule, peut indiquer quelle méthode il faut suivre pour l'analyse.

Opération préliminaire. — On attaque par l'eau régale chlorhy-

Digitized by Google

drique 1 gramme de l'alliage proposé, on ajoute à la liqueur 0g,25 de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique ; on sature par l'ammoniaque ; on lave le précipité ; on le fait chauffer pendant quelques heures dans de l'acide sulfurique pur : on essaye ensuite la liqueur acide dans l'appareil de Marsh.

Dans la plupart des cas les taches sont extrêmement faibles, et on peut évaluer, d'après leur intensité, la proportion de l'arsenic et de l'antimoine ; il est alors inutile de tenir compte de la présence de ces deux corps dans l'analyse.

Pour quelques alliages, les taches obtenues sur la porcelaine sont trop intenses pour servir à l'évaluation de l'arsenic et de l'antimoine ; on doit chercher à doser ces deux corps dans l'analyse. Il ne faut jamais négliger d'examiner les taches, et de chercher à reconnaître si elles sont formées principalement par l'arsenic ou par l'antimoine.

Nous décrirons deux procédés d'analyse : l'un s'applique aux alliages qui ne contiennent pas d'arsenic et d'antimoine, ou qui en renferment des quantités assez faibles pour qu'on puisse apprécier leurs proportions dans l'opération préliminaire : l'autre est applicable aux alliages qui renferment des quantités notables d'arsenic et d'antimoine. Les opérations sont un peu variables avec la nature et la proportion des métaux contenus dans les alliages ; mais il nous suffira de citer deux exemples.

Premier exemple.

Alliage ne contenant pas d'arsenic et d'antimoine. — Nous prendrons comme exemple un bronze contenant du cuivre, du nickel, de l'étain, du plomb, du zinc, et des traces de fer. Le plomb, le nickel et le zinc sont ordinairement en proportions très-faibles, en sorte que pour doser ces métaux avec une approximation suffisante, il faut opérer l'analyse sur 6 à 7 grammes d'alliage.

On attaque par l'acide azotique étendu, en faisant chauffer à 50 ou à 60 degrés au plus : on ajoute un peu d'acide sulfurique ; on évapore lentement à sec, et on porte progressivement le résidu au rouge sombre. On cesse de faire chauffer lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfurique. Après refroidissement on traite par l'eau ; on lave la partie insoluble par décantations ; mais il est nécessaire de faire passer les liqueurs à travers un filtre, parce que le résidu ne se rassemble pas très-

Digitized by Google

nettement, et qu'une petite quantité des matières insolubles est entraînée dans les décantations.

On imprègne la matière qui est restée dans la capsule avec un peu d'acide sulfurique, on évapore de nouveau à siccité ; on chauffe le résidu au rouge sombre, et on reprend par l'eau après refroidissement. Le résidu est encore lavé par décantations : il contient l'étain nettement insoluble à l'état de sous-sulfate, avec la plus grande partie du plomb, à l'état de sulfate de plomb. Dans la dissolution dans l'eau se trouvent les sulfates de cuivre, de nickel, de zinc, et une petite portion du sulfate de plomb. On traite cette dissolution successivement par l'ammoniaque et par l'oxalate d'ammoniaque, et on met les précipités successifs sur le filtre qui a servi pour les décantations. On brûle le filtre, et on réunit les cendres aux sulfates insolubles. On obtient ainsi la séparation assez nette du plomb, de l'étain et du fer, d'avec le cuivre, le nickel et le zinc.

Liqueur ammoniacale. — On acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique ; on chauffe à 50 ou 60 degrés ; on fait arriver de l'acide sulfureux ; on précipite le cuivre par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque ; on le pèse à l'état de sulfure Cu^2S. On porte à l'ébullition la liqueur acide qui contient le zinc et le nickel ; on sépare par filtration le soufre qui se dépose. Après avoir bien lavé ce dépôt, on doit vérifier qu'il ne contient pas une petite quantité de sulfures métalliques, en le brûlant avec le filtre dans une capsule de porcelaine. Si la combustion laisse un résidu, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on réunit cette liqueur à la première.

On sature l'acide par l'ammoniaque ; on acidule faiblement par l'acide acétique ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré. On obtient ainsi la précipitation des deux métaux à l'état de sulfures : on lave le précipité à plusieurs reprises, et seulement par décantations, avec de l'eau faiblement chargée d'hydrogène sulfuré. On reconnaît aisément, à la couleur du précipité, si les métaux sont tous les deux en quantité un peu grande, ou bien si l'un d'eux est en faible proportion. Nous décrirons dans le chapitre suivant les précautions qu'il convient de prendre pour arriver à la séparation et aux dosages des deux métaux ; nous indiquerons ici seulement en peu de mots la marche qu'il convient de suivre dans les différents cas.

Digitized by Google

Premier cas. — Le zinc est en proportion dominante. — Dans ce cas, on traite le précipité comme s'il ne contenait que du sulfure de zinc : on le fait passer sur un filtre ; on le fait sécher à 100 degrés, on grille sous le moufle au rouge vif ; on pèse l'oxyde de zinc. On cherche ensuite à reconnaître si le nickel est en quantité appréciable.

On dissout l'oxyde de zinc dans l'acide chlorhydrique ; on sature l'acide par la potasse ; on ajoute un excès d'alcali : on fait chauffer la liqueur à 60 degrés environ ; on fait arriver du chlore en quantité suffisante pour opérer la peroxydation du nickel. Il est essentiel que la liqueur soit encore fortement alcaline au moment où on cesse de faire arriver le courant de chlore : l'oxyde de zinc est alors à peu près entièrement dissous. On lave le sesquioxyde de nickel à l'eau bouillante, et, s'il est en quantité suffisante, on le pèse après dessiccation à 100 degrés. On corrige enfin le poids qui a été obtenu pour l'oxyde de zinc du poids qui est trouvé pour le sesquioxyde de nickel.

On n'arrive pas ainsi à une très-grande exactitude, puisque le nickel ne se trouve pas au même degré d'oxydation dans les deux pesées ; mais l'erreur est négligeable lorsque l'alliage proposé ne renferme qu'une très-faible proportion de nickel ; et c'est seulement dans ce cas qu'on doit appliquer la méthode que nous venons d'indiquer brièvement.

Second cas. — Le zinc est en très-petite quantité. — Lorsque le précipité paraît contenir principalement du sulfure de nickel, on le reçoit sur un filtre ; on fait sécher à 100 degrés : on sépare autant que possible les sulfures du filtre ; on brûle le papier dans une capsule de porcelaine ; on mélange intimement les cendres et les sulfures avec leur volume de fleur de soufre ; on chauffe le mélange au rouge vif, et à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine pesé d'avance. On pèse après refroidissement, et on considère l'augmentation de poids du creuset comme représentant les deux sulfures de zinc et de nickel.

On dissout les sulfures dans l'eau régale ; on verse un petit excès de potasse, et on fait passer le nickel à l'état de sesquioxyde par l'action du chlore. Après avoir lavé longtemps l'oxyde de nickel avec de l'eau bouillante, on le soumet à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge vif : on pèse le nickel métallique. On calcule le zinc par différence, d'après la somme des poids des sulfures.

Digitized by Google

Il ne faut pas négliger de vérifier si la liqueur alcaline, dans laquelle on a fait la peroxydation du nickel, contient réellement du zinc. On acidifie cette liqueur par l'acide chlorhydrique ; on chauffe assez longtemps pour expulser le chlore ; on sature l'acide par l'ammoniaque, et on verse du sulfhydrate. On cherche à estimer, d'après le volume du précipité, si le sulfure de zinc est en quantité correspondante à celle qui a été déterminée par le calcul. La méthode est assez défectueuse, puisqu'on est obligé d'évaluer par différence précisément celui des deux métaux qui se trouve en très-petite quantité.

Troisième cas. — Le nickel et le zinc sont tous deux en quantité appréciable. — On reçoit les sulfures sur un filtre ; on fait sécher à 100 degrés ; on sépare le précipité du papier ; on brûle ce dernier dans une capsule de porcelaine préalablement pesée. On réunit les sulfures aux cendres du filtre ; on les attaque par l'acide azotique étendu. Lorsque les métaux sont dissous, on ajoute un peu d'acide sulfurique ; on évapore lentement à sec et on chauffe peu à peu le résidu jusqu'au rouge sombre.

On cherche à obtenir les oxydes de nickel et de zinc à l'état de sulfates neutres : ces sulfates résistent assez bien au rouge sombre, mais ils commencent à perdre de l'acide sulfurique à une température un peu plus élevée, en sorte qu'il faut beaucoup d'attention pour expulser la totalité de l'acide sulfurique en excès sans enlever un peu d'acide aux sulfates neutres. On obtient plus facilement le résultat désiré en opérant sous le moufle qu'en calcinant sur un feu de charbon ou sur la lampe. Lorsqu'on a réussi à obtenir les sulfates neutres, on laisse refroidir, et on pèse.

On dissout les sels dans l'eau ; on acidifie faiblement la dissolution par l'acide chlorhydrique ; on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium. On lave et on purifie le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires ; on le pèse après calcination. On calcule l'acide sulfurique d'après le poids du sulfate de baryte, et on évalue par différence les deux oxydes de zinc et de nickel. Ces opérations sont délicates ; mais il est possible d'obtenir avec assez d'exactitude les sulfates neutres et l'acide sulfurique, et, par conséquent, les deux oxydes.

On pourrait calculer, d'après ces nombres, les proportions de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de nickel ; mais les équivalents des deux métaux n'étant pas très-différents, on ne doit attacher

Digitized by Google

que peu d'importance à cette détermination par le calcul. Il est indispensable de doser le nickel, afin d'évaluer le zinc par différence, et on ne doit utiliser la neutralité des sulfates que comme vérification des nombres obtenus pour les deux oxydes métalliques.

On précipite la baryte que renferme la liqueur chlorhydrique, en y versant quelques gouttes d'acide sulfurique; on sépare le sulfate de baryte; on le lave et on le purifie avec les mêmes soins que s'il s'agissait de le peser. On verse de la potasse en excès dans la liqueur acide; on fait chauffer à l'ébullition. Lorsque le précipité est bien rassemblé, on décante la liqueur alcaline; on la remplace par une petite quantité d'eau; on ajoute un peu de potasse; on fait chauffer à l'ébullition, et on fait arriver un courant de chlore, jusqu'à peroxydation totale du nickel. La majeure partie de l'oxyde de zinc se trouve dans les liqueurs alcalines. Le sesquioxyde de nickel, lavé longtemps à l'eau bouillante et par décantations, ne retient qu'une très-faible proportion de cet oxyde.

Après avoir bien lavé et calciné l'oxyde de nickel, on le réduit par l'hydrogène, au rouge vif; on pèse le nickel métallique. Le dosage est assez exact, car l'oxyde de zinc qui accompagne le sesquioxyde de nickel est réduit par l'hydrogène, et le métal est entièrement volatilisé.

D'après le poids du nickel métallique et d'après les pesées des sulfates neutres et de l'acide sulfurique, on calcule l'oxyde de zinc et le zinc métallique; on vérifie que la somme des poids des sels neutres, calculés d'après les déterminations des oxydes, est sensiblement égale au poids des sulfates qui ont été calcinés au rouge sombre et pesés dans la capsule de porcelaine. La concordance entre ces nombres est une vérification bien suffisante de l'évaluation des deux métaux.

Partie insoluble. — Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, on réunit aux sulfates insolubles dans l'eau les précipités donnés successivement par l'ammoniaque et par l'oxalate d'ammoniaque dans la dissolution dans l'eau. Ces deux précipités sont très-faibles, en sorte qu'on peut négliger, sans s'exposer à des erreurs appréciables, les oxydes de cuivre, de nickel et de zinc, qui sont entraînés par ces précipités.

Digitized by Google

La matière que nous avons maintenant à examiner contient, sous des états chimiques divers, les oxydes d'étain, de fer et de plomb. On la fait fondre au creuset de platine, avec 4 parties de carbonate de soude. On doit chauffer sous le moufle, afin d'éviter toute réduction partielle des oxydes de plomb et d'étain. On sépare la matière fondue du creuset; on la dissout dans l'acide chlorhydrique; on étend de beaucoup d'eau, et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré. On lave à plusieurs reprises, par décantation, le précipité de sulfures de plomb et d'étain.

Le fer se trouve seul dans les liqueurs décantées; on le précipite à l'état de sulfure, en saturant par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré que contiennent ces liqueurs. On transforme le sulfure de fer en peroxyde, en suivant la marche que nous avons exposée déjà bien des fois; on pèse le peroxyde de fer calciné. Il est, du reste, bien rare que les alliages renferment une quantité de fer assez notable pour qu'on puisse peser le peroxyde; dans la plupart des cas, on a seulement à constater des traces de fer par la coloration verdâtre que prend la liqueur acide contenant encore de l'hydrogène sulfuré, lorsqu'on y verse de l'ammoniaque.

Pour effectuer la séparation du plomb et de l'étain qui ont été précipités ensemble à l'état de sulfures, on met dans la fiole un certain excès de sulfhydrate; on laisse le réactif agir pendant un jour au moins. Le sulfure de plomb reste insoluble; le sulfure d'étain se dissout en formant un sulfosel ammoniacal. Les alliages renferment ordinairement très-peu de plomb, et le sulfhydrate, employé comme nous venons de l'indiquer, suffit pour séparer assez nettement l'étain.

On reçoit le sulfure de plomb sur un filtre pesé d'avance. On le lave longtemps, d'abord avec de l'eau chargée de sulfhydrate, ensuite avec de l'eau pure; on fait sécher à 100 degrés, et l'on pèse de nouveau. On admet que l'augmentation de poids du filtre est due au sulfure de plomb, PbS; on calcule d'après cela la proportion du plomb.

Ce procédé de détermination du plomb n'est pas très-rigoureux; il n'est permis de l'employer que parce que le sulfure de plomb adhère en totalité au papier. Toutes les fois que le plomb est en quantité un peu notable, il faut transformer le sulfure en sulfate, et peser le sulfate de plomb.

Digitized by Google

Pour doser l'étain, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-étendu; il se produit un précipité de soufre libre et de sulfure d'étain; on attend que ce précipité soit nettement rassemblé; on le lave par décantations. Ces lavages sont longs, et l'on doit presque toujours faire passer sur un filtre les dernières liqueurs, car le soufre libre et le sulfure d'étain restent très-longtemps en suspension, quand tout le sel ammoniac a été dissous. On pèse l'étain à l'état de sulfure SnS, en prenant des précautions analogues à celles que nous avons indiquées pour la pesée du cuivre à l'état de sulfure. Le dosage est difficilement exact, car le sulfure d'étain ne prend la composition SnS qu'au rouge, et il commence à se volatiliser à un degré de chaleur très-peu plus élevé.

Alliage contenant de l'arsenic ou de l'antimoine. — Prenons comme second exemple un bronze contenant du cuivre, de l'étain, du plomb, de l'antimoine et une faible proportion de zinc, de fer et de nickel. Il convient d'opérer sur 6 ou 7 grammes de l'alliage. Second exemple.

On le dissout par l'acide chlorhydrique, en ajoutant de l'acide azotique ou en faisant arriver du chlore. On ne peut se servir du chlore que dans le cas où l'alliage est réduit en limaille fine. Dans les deux cas, on fait arriver un courant rapide d'acide sulfureux dans la liqueur acide; on précipite le cuivre par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque; on pèse le cuivre à l'état de sulfure. Tous les autres métaux restent en dissolution.

On porte à l'ébullition pour expulser l'acide sulfureux; on sature par l'ammoniaque; on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque en assez grand excès; on laisse le réactif agir pendant au moins vingt-quatre heures; on lave ensuite par décantations, avec de l'eau chargée de sulfhydrate, les sulfures insolubles de plomb, de fer et de zinc. En dissolution dans le sulfhydrate se trouvent l'étain, l'antimoine et le nickel.

Sulfures insolubles. — On fait passer les sulfures dans une capsule de porcelaine; on les fait sécher lentement à 100 degrés; on les traite par l'acide azotique étendu et par l'acide sulfurique; on évapore à siccité, et on porte très-progressivement le résidu au rouge sombre. Quand il ne se dégage plus de vapeurs acides,

Digitized by Google

on laisse refroidir et on traite par l'eau. La majeure partie du plomb reste insoluble à l'état de sulfate; le sulfate de zinc se dissout en totalité, avec une très-petite partie du sulfate de plomb. Quant au fer, qui se trouve ordinairement à l'état de traces, il se trouve divisé en deux parties; la dissolution dans l'eau n'en renferme qu'une trace négligeable. On verse dans cette dissolution, et successivement, de l'ammoniaque et de l'oxalate.

Il ne reste plus que le zinc dans la liqueur ammoniacale; on le précipite par le sulfhydrate; on pèse l'oxyde de zinc obtenu par le grillage du sulfure sous le moufle.

On réunit dans une petite capsule en porcelaine, pesée d'avance, le sulfate de plomb insoluble dans l'eau, et les deux précipités donnés par l'ammoniaque, et par l'oxalate, bien lavés à l'eau bouillante. On imprègne la matière d'un peu d'acide sulfurique, on calcine au rouge sombre et on pèse. On considère l'augmentation de poids de la capsule comme du sulfate de plomb; et d'après le nombre obtenu, on calcule la proportion du plomb.

Lorsque le sulfate est coloré d'une manière sensible par l'oxyde de fer, on doit chercher à évaluer cet oxyde. On traite le sulfate de plomb ferrugineux par l'acide chlorhydrique; on fait agir l'acide jusqu'à ce que le sulfate soit dissous entièrement, ou tout au moins décoloré. On étend d'un peu d'eau bouillante; on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, et on ajoute de l'eau froide jusqu'à ce que le plomb soit précipité à l'état de sulfure noir; on sépare ce sulfure par filtration; on chauffe la liqueur à l'ébullition; on sépare le soufre; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, et on le précipite par l'ammoniaque.

Pour presque tous les alliages du cuivre, le poids de l'oxyde de fer est très-faible et s'élève seulement à quelques centigrammes; on peut, sans erreur appréciable, retrancher le poids de cet oxyde du poids du sulfate de plomb ferrugineux, et calculer la proportion du plomb d'après le nombre ainsi obtenu pour le sulfate de plomb pur.

Dissolution. — Les liqueurs décantées contiennent, en dissolution dans le sulfhydrate, l'étain, l'antimoine et le nickel. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-étendu. On lave le précipité par décantations; on le reçoit sur un filtre

Digitized by Google

pesé d'avance; on le fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau. Des deux pesées on déduit par différence la somme des poids du soufre, de l'étain, de l'antimoine et du nickel.

On cherche seulement à doser le soufre dans ce mélange. On sépare le précipité du papier; on divise le filtre en fragments; on traite le tout par l'acide chlorhydrique concentré, et on recueille l'hydrogène sulfuré dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre. On dose le soufre dans le précipité de sulfure de cuivre qui se produit.

Ce n'est là qu'une partie du soufre qu'il s'agit d'évaluer; une autre partie se trouve à l'état libre, en suspension dans la liqueur chlorhydrique. On étend d'eau et on laisse en repos jusqu'à ce que le soufre soit bien rassemblé; on décante la liqueur acide; on la remplace par de l'acide chlorhydrique très-étendu; on lave ensuite à deux ou trois reprises, par décantation et avec de l'eau pure, le soufre et les fragments du filtre qui sont dans la fiole. On ajoute une dissolution de potasse pure; on fait chauffer à l'ébullition, et on fait arriver du chlore jusqu'à ce que le papier ait entièrement disparu. Le soufre est alors dans la liqueur alcaline à l'état de sulfate de potasse.

On acidifie par l'acide chlorhydrique; on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium, et on pèse le sulfate de baryte. On calcule, d'après son poids, la seconde fraction du soufre.

On obtient ainsi une assez grande exactitude, bien que le dosage du soufre soit divisé en deux parties; on a donc assez exactement par différence la somme des poids de l'étain, de l'antimoine et du nickel.

On recommence, sur une nouvelle quantité de l'alliage, les opérations que nous avons décrites, afin d'obtenir une seconde fois les sulfures d'étain, d'antimoine et de nickel. Après les avoir bien lavés par décantations, on les reçoit sur un filtre; on les fait sécher à 100 degrés, on les sépare du papier, et on brûle ce dernier dans une capsule de porcelaine.

On place les cendres et les sulfures dans une petite nacelle, dans un tube de porcelaine luté. On fait arriver dans le tube un courant de vapeur d'eau, et on chauffe progressivement au rouge sombre. Comme l'action de la vapeur d'eau est un peu lente, il faut prolonger l'opération pendant deux heures au moins, lorsque les sulfures sont en quantité notable. Le soufre et l'antimoine

Digitized by Google

sont expulsés; il ne reste dans la nacelle que les oxydes d'étain et de nickel. On soumet ces oxydes à l'action de l'hydrogène, au rouge; on pèse les deux métaux, après refroidissement dans l'hydrogène. De leur poids, et des résultats obtenus dans la première série d'opérations, on déduit l'antimoine.

Il faut ensuite évaluer le nickel : on attaque l'alliage d'étain et de nickel par l'acide azotique; on ajoute un peu d'acide sulfurique; on évapore à sec; on chauffe le résidu au rouge sombre, tant qu'il se dégage des vapeurs acides; on laisse refroidir et on traite par l'eau. Le sulfate de nickel se dissout. On sépare par filtration le sous-sulfate d'étain, qui reste bien nettement insoluble. On concentre la liqueur filtrée; on ajoute un certain excès de potasse; on fait chauffer à l'ébullition et on fait arriver du chlore pendant quelques instants. Le nickel est précipité à l'état de sesquioxyde. Lorsque cet oxyde est en quantité suffisante, on le lave par décantations; on le reçoit sur un filtre pesé d'avance; on pèse de nouveau après dessiccation à 100 degrés. On calcule le nickel qui correspond au peroxyde, et on déduit l'étain par différence.

Les bronzes contiennent rarement une quantité appréciable de nickel, en sorte que dans la plupart des cas, on parvient seulement à constater la présence de ce métal sans pouvoir peser l'oxyde.

§ 5. — Essais par la voie sèche.

Les essais par la voie sèche des minerais et des produits d'usines, contenant du cuivre, sont très-rarement faits dans les laboratoires des chimistes. Les essais réussissent difficilement; ils exigent autant d'habileté pratique que les procédés de dosage et d'évaluation que nous avons décrits; ils ne donnent pas autant d'exactitude, et, de plus, ils ne peuvent que rarement fournir des renseignements certains sur la qualité du cuivre qu'il sera possible d'obtenir par le traitement métallurgique.

Dans les usines, les essais par la voie sèche sont adoptés généralement pour tous les produits du traitement, et principalement pour l'achat des minerais et des matières cuivreuses.

Cette préférence accordée à la voie sèche sur la voie humide

Digitized by Google

est parfaitement justifiée pour les usines anglaises, car les procédés d'essais sont calqués pour ainsi dire sur les opérations du traitement métallurgique, et les résultats obtenus donnent aux *acheteurs* des minerais des indications parfaitement certaines sur la valeur commerciale des minerais, bien plus encore que sur le rendement en métal.

Il n'en est pas ainsi pour les usines du continent : les méthodes adoptées pour les essais sont analogues à celles qui sont pratiquées dans les laboratoires scientifiques, et n'ont pas de relation certaine avec les opérations de la métallurgie. Les procédés de la voie humide donneraient aux directeurs d'usines des renseignements beaucoup plus utiles.

Nous ne discuterons pas ici cette question importante, de la préférence donnée dans les usines du continent aux essais par la voie sèche ; nous émettons seulement une opinion personnelle : les essais par voie sèche des minerais de cuivre et des produits d'usines ne doivent être adoptés que si on s'astreint à suivre pour les essais les opérations du traitement métallurgique.

Nous décrirons les procédés d'essais qui sont ou qui peuvent être suivis dans les laboratoires placés en dehors des usines, dans lesquels on n'a qu'à des intervalles plus ou moins éloignés à essayer quelques échantillons. Nous insisterons plus longuement sur la méthode adoptée en Angleterre pour les essais des minerais de cuivre, car c'est, suivant nous, la seule méthode d'essais par la voie sèche qui ait sa raison d'être, et qui serve de base rationnelle à l'achat et à la vente des minerais.

PROCÉDÉS SUIVIS DANS LES LABORATOIRES.

Nous parlerons seulement des essais des minerais : les explications que nous donnerons indiqueront suffisamment de quelle manière il faut procéder pour les produits d'usines, tels que les minerais grillés, les mattes crues et grillées, les scories riches, etc. Nous dirons cependant quelques mots sur les essais des scories très-pauvres, car ces essais doivent être faits d'une manière particulière.

Nous devons considérer séparément :

1° Les minerais oxydés, ne contenant pas de soufre, d'arsenic, et d'antimoine ;

Digitized by Google

2° Les minerais sulfurés ou pyriteux, ne renfermant que des quantités à peine appréciables d'arsenic et d'antimoine, et les scories pauvres en cuivre ;

3° Les minerais complexes, tels que les cuivres gris, les bournonites, les pyrites mélangées de pyrites arsenicales, les arséniates, etc.

Nous distinguerons en outre, pour chacune de ces catégories, les minerais d'une teneur un peu notable et les minerais pauvres.

Minerai riche.

1° Minerais oxydés. — Prenons pour exemple un minerai carbonaté, contenant de l'oxyde de fer, à gangue quartzeuse et calcaire : nous admettons que le minerai est assez riche en cuivre. Dans l'essai, on cherche à scorifier toutes les gangues, quartz, oxyde de fer, chaux du carbonate de chaux, etc., et à obtenir la totalité du cuivre en un seul culot bien fondu, nettement séparé de la scorie. Pour atteindre ce résultat, on fait fondre le minerai dans un creuset de terre, après l'avoir mélangé avec les réactifs nécessaires pour la fusion des gangues et pour la réduction de l'oxyde de cuivre.

Le réductif employé est le charbon; on se sert pour fondant du carbonate de soude, ou bien d'un mélange de carbonate de soude et de borax. On emploie le borax lorsque le minerai contient beaucoup de calcaire ; pour les minerais principalement quartzeux, le borax ne peut être d'aucune utilité.

Les matières sont placées dans un creuset de terre réfractaire, assez grand pour être rempli tout au plus à moitié. Le creuset est chauffé dans un four de calcination. La disposition la plus commode est celle des fours employés pour les essais des minerais de fer ; les dimensions doivent être un peu plus faibles, parce qu'on ne chauffe qu'un seul creuset, et qu'il n'est pas utile de le porter à une température aussi élevée. On peut se servir des fours ordinaires de calcination, dans lesquels le tirage est produit par un cône en tôle, ou de tout autre four dans lequel on puisse élever à volonté la température au-dessus du point de fusion du cuivre, et chauffer la partie supérieure du creuset au moins autant que la partie inférieure.

Opération. — On mélange aussi intimement que possible 10, 15 ou 20 grammes de minerai (suivant sa richesse) avec trois

Digitized by Google

parties de flux noir, ou bien avec trois parties de carbonate de soude, et de 2 à 3 grammes de charbon de bois pulvérisé. Lorsque la gangue dominante est le calcaire, on ajoute une partie de borax. Ce mélange est introduit dans le creuset et recouvert d'une couche de carbonate de soude, ou de flux noir, dont l'épaisseur doit être au moins de $0^m,01$. Le creuset est placé dans le four, sur un fromage un peu élevé ; on l'entoure de charbons noirs ; on le recouvre de charbons enflammés.

On règle le tirage de telle manière que les matières contenues dans le creuset entrent très-lentement en fusion, et que la partie supérieure soit constamment le plus fortement chauffée.

Dès que les matières sont en fusion il se produit un bouillonnement assez fort, qui est dû au dégagement de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. L'oxyde de carbone est produit par l'action du charbon sur l'oxyde de fer et sur l'oxyde de cuivre ; l'acide carbonique résulte de la décomposition du carbonate de chaux de la gangue, et de celle du carbonate de soude par les actions de la gangue quartzeuse et des parois du creuset.

L'habileté de l'opérateur dans la conduite du feu consiste à éviter que ce dégagement de gaz fasse passer les matières par-dessus les bords du creuset.

Lorsque le boursouflement s'est un peu apaisé, ce qui arrive ordinairement une demi-heure après le commencement de l'opération, on peut admettre que les réactions principales sont terminées, et qu'il ne reste plus qu'à faire entrer en fusion bien complète le cuivre et la scorie alcaline.

On place un couvercle de terre sur le creuset, et on active le tirage ; le *coup de feu* doit durer de dix à quinze minutes ; chaque fois qu'on remet du charbon dans le four, on doit soulever le couvercle du creuset, afin de vérifier que les matières ne se boursouflent pas, et ne menacent pas de passer par-dessus les bords.

Le boursouflement se manifeste dans deux circonstances : lorsqu'on a placé trop tôt le couvercle sur le creuset ; lorsqu'on chauffe trop fortement pendant le coup de feu. Dans le premier cas, l'élévation rapide de la température produit un dégagement rapide du gaz ; dans le second cas, les parois du creuset, trop fortement chauffées, agissent énergiquement sur le fondant alcalin, et il en résulte encore un dégagement rapide d'acide carbonique et le boursouflement des matières.

Digitized by Google

Admettons que ces écueils aient été évités ; les matières contenues dans le creuset sont bien liquides, et la température est assez élevée pour que le cuivre soit certainement en fusion parfaite. On arrête le tirage ; on enlève les charbons qui surmontent le creuset ; on enlève également le couvercle, et on attend que le dégagement de gaz ait entièrement cessé. On peut alors retirer le creuset du four et le laisser refroidir. Lorsqu'il est tout à fait froid, on le casse dans le sens de la longueur.

On observe la scorie à la surface et dans l'intérieur ; on en sépare le culot de cuivre, auquel adhère faiblement une partie de la scorie et de la matière du creuset. On nettoie aisément le culot en le frappant sur la tranche, sur une enclume avec un marteau. On l'aplatit ensuite en un disque très-mince, afin de constater qu'il possède la malléabilité du cuivre à peu près pur.

On peut considérer l'essai comme étant probablement réussi, et prendre le poids du culot pour calculer la teneur en cuivre du minerai :

1° Lorsque les matières contenues dans le creuset n'ont pas passé par-dessus les bords ;

2° Lorsqu'on n'aperçoit aucune grenaille de cuivre à la surface et dans l'intérieur de la scorie ;

3° Quand la scorie ne présente pas de coloration bleue ou rouge qui puisse être attribuée à l'oxyde ou à l'oxydule de cuivre ;

4° Lorsque le culot de cuivre est bien malléable.

Lorsque toutes ces conditions ne sont pas remplies, l'essai est manqué ; il faut le recommencer en prenant les précautions convenables, et en cherchant à éviter les causes d'insuccès du premier essai.

Lorsque le poids du culot peut être admis comme suffisamment exact, il est prudent de faire un second essai et de vérifier, comme pour le premier, que toutes les conditions de la réussite sont remplies. Si les poids des deux culots n'offrent qu'une très-faible différence, on doit considérer cette concordance comme la preuve de la bonne conduite de toutes les opérations. On prend le poids le plus fort pour calculer la teneur en cuivre.

Lorsque les poids des deux culots sont notablement différents, il faut répéter les essais jusqu'à ce qu'on arrive à obtenir deux culots sensiblement égaux.

Digitized by Google

Plusieurs chimistes éminents pensent qu'on doit prendre la moyenne entre les deux poids concordants, et qu'il ne faut pas calculer la teneur d'après le poids du culot le plus lourd. Cette opinion s'appuie sur l'observation suivante :

Les culots, bien que malléables, ne sont pas du cuivre rigoureusement pur : ils contiennent un peu de fer, quelquefois même un peu de soufre, lorsque le carbonate de soude, employé comme fondant, renferme une certaine quantité de sulfate alcalin ; le poids du culot le plus lourd peut donc être trop fort, et on obtient une approximation probablement plus grande en calculant la teneur en cuivre d'après la moyenne des deux culots.

Ce raisonnement est spécieux ; mais il est facile de se convaincre, en comparant pour un certain nombre de minerais les résultats de la voie sèche à ceux de la voie humide, que dans tout essai bien réussi, donnant un culot malléable, le poids du culot est trop faible. Il nous paraît donc nécessaire de prendre toujours le culot le plus lourd comme point de départ pour calculer la teneur en cuivre.

Causes d'insuccès. — *Boursouflement.* — Nous avons déjà signalé l'une des causes les plus ordinaires d'insuccès, les matières se boursouflent et *montent* dans le creuset : on doit craindre de les voir passer par-dessus les bords, soit pendant la fusion, soit pendant le coup de feu. L'habitude des essais par la voie sèche peut seule diriger l'opérateur dans la conduite du feu : les seules précautions générales qu'on puisse recommander sont celles dont nous avons déjà parlé : conduire très-lentement la fusion, donner le coup de feu quand toutes les réactions sont terminées, et maintenir la partie supérieure du creuset très-chaude pendant toute la durée de l'opération.

Nous devons dire qu'un essai n'est pas toujours manqué lorsque les matières ont un peu passé par-dessus les bords du creuset ; ainsi, lorsque ce fait a lieu vers la fin du coup de feu, alors que le cuivre est entièrement rassemblé au fond des matières liquides, on n'a pas à craindre qu'il y ait eu perte de métal. Du reste, l'aspect et la couleur de la scorie qui reste adhérente à la partie extérieure du creuset indiquent très-nettement s'il y a eu perte de cuivre.

Digitized by Google

La disposition du four exerce une très-grande influence sur le boursouflement des matières.

Sur la sole d'un four à réverbère, sous un moufle, les creusets sont chauffés très-fortement par la réverbération de la voûte, il y a rarement un boursouflement assez fort pour que les matières sortent des creusets. Ces fours sont adoptés dans les laboratoires des usines allemandes. Ils ont encore l'avantage, très-important dans les usines pour lesquelles on doit faire dans l'année des milliers d'essais, de permettre de chauffer en même temps un grand nombre de creusets. Ces fours ne peuvent pas être employés dans les laboratoires ordinaires, car il serait trop dispendieux de chauffer un réverbère ou un grand four à moufle pour faire un seul essai.

Dans les fours de calcination disposés comme les fours à essais de fer, dans lesquels le tirage se fait par un rampant latéral, on évite encore assez facilement un boursouflement trop vif; on règle avec la plus grande facilité l'élévation de la température, et on peut maintenir la partie supérieure du creuset constamment plus chaude que la partie inférieure. Ce sont ces fours qu'il convient d'employer dans les laboratoires, toutes les fois que l'emplacement permet de construire un four spécial pour les essais de cuivre.

Lorsqu'on ne peut se servir que des fours de calcination dans lesquels le tirage est activé par un cône en tôle, on se trouve en présence d'une difficulté très-grande : on ne parvient pas à chauffer fortement la partie supérieure du creuset sans chauffer plus fortement encore la partie inférieure; on est obligé de conduire l'essai un peu rapidement, et le boursouflement des matières est toujours assez vif. L'opérateur le plus habile et le plus attentif ne parvient pas toujours à empêcher les matières de passer par-dessus les bords des creusets. Le boursouflement peut être rendu beaucoup moins vif par le choix de fondants différents et d'un réductif autre que le charbon; nous présenterons bientôt des observations détaillées à ce sujet.

Réductif. — La proportion de charbon pulvérisé qui est mélangé avec le minerai et avec le fondant, a une grande influence sur la réussite de l'essai. Il faut que le charbon soit en quantité seulement suffisante pour réduire la totalité de l'oxyde de cuivre et pour amener le peroxyde de fer à l'état de protoxyde.

Digitized by Google

Si le charbon est en excès, on a dans le creuset du fer métallique, qui se rassemble en partie dans le culot de cuivre ; le poids du culot est trop fort ; de plus, le charbon en excès vient nager à la surface de la scorie et retient toujours quelques fines grenailles de cuivre. La présence du fer dans le culot se reconnaît aux deux caractères suivants : le culot agit notablement sur l'aiguille aimantée ; il se gerce sur les bords quand on cherche à l'aplatir en un disque mince. Quant aux grenailles que retient le charbon à la surface de la scorie, elles sont fréquemment assez grosses pour qu'on puisse les distinguer à l'œil nu ou à la loupe.

Lorsque le charbon n'est pas en quantité suffisante, la scorie contient de l'oxyde ou de l'oxydule de cuivre ; il ne se forme pas de culot de cuivre, ou bien le culot, parfaitement malléable, est d'un poids trop faible.

La quantité de charbon qu'il convient d'employer pour chaque minerai ne peut pas être calculée, car elle ne dépend pas seulement des oxydes métalliques que renferme le minerai, elle dépend encore bien plus de la conduite de l'opération. Suivant que le mélange est plus ou moins intime, suivant que les matières sont maintenues pendant un temps plus ou moins long à l'état d'agglomération, à une température assez élevée pour qu'il y ait réduction des oxydes, suivant que les flammes sont plus ou moins oxydantes, le charbon agit en totalité ou seulement en partie sur les oxydes ; il est brûlé partiellement à la surface des matières ; son action est contrariée dans des limites très-variables par les gaz oxydants qui viennent en contact avec les matières elles-mêmes lorsque le creuset est découvert, ou qui traversent les pores du creuset.

On peut seulement évaluer, par suite d'une longue habitude, la proportion de charbon qu'il faut employer ; l'aspect et la couleur de la scorie, la malléabilité du culot de cuivre, viennent ensuite démontrer si l'évaluation du charbon a été faite convenablement, et fournir, dans le cas contraire, les indications suffisantes pour qu'en recommençant l'essai on emploie la quantité de charbon convenable.

Carbonate de soude. — Le flux noir, lorsqu'il est préparé avec soin, est de beaucoup préférable au mélange de carbonate de soude et de charbon pulvérisé ; on n'a pas à craindre, avec le flux noir, de voir une partie du charbon venir à la surface des

Digitized by Google

matières en fusion, et l'action de ce réactif comme fondant est presque aussi énergique que celle du carbonate de soude.

Mais on ne peut pas avoir confiance dans le flux noir livré par les fabricants de produits chimiques ; il faut le préparer soi-même avec du nitre et avec de la crème de tartre convenablement purifiés, et prendre toutes les précautions nécessaires pour que le charbon soit bien régulièrement réparti dans toute la masse obtenue par déflagration du mélange.

Lorsque cette préparation n'est pas possible, il faut se servir pour les essais du carbonate de soude et du charbon ; il faut prendre du carbonate de soude à peu près pur, ou tout au moins exempt de sulfate de soude. Cette condition de pureté est essentielle, car le sulfate alcalin est réduit par le charbon, et le sulfure de sodium agit comme réactif sulfurant sur le cuivre et sur le fer. Si le carbonate alcalin renferme une proportion un peu grande, de 5 à 6 pour 100 par exemple, de sulfate, il se produit une *matte,* c'est-à-dire un composé de sulfures de fer et de cuivre, qui reste disséminée dans la scorie, ou se rassemble entre le culot de cuivre et la scorie.

Lorsque la matte a pu se rassembler, sa présence au-dessus du culot avertit l'opérateur qu'il doit recommencer l'essai ; mais il arrive fort souvent que la matte reste disséminée dans la scorie, et que sa formation demeure inaperçue. Le culot de cuivre contient alors un peu de fer et de soufre ; il n'est pas malléable et se gerce sous le marteau ; le culot de cuivre n'exerce pas d'action appréciable sur le barreau aimanté. C'est là le seul caractère auquel on puisse reconnaître si le défaut de malléabilité du culot provient d'un excès de réductif ou de la présence du sulfate de soude dans le fondant employé.

Modifications. — On peut éviter une partie des difficultés que nous avons signalées, en remplaçant le fondant alcalin par des fondants terreux, et le charbon par du fer métallique, ou bien encore en se servant de soude caustique et de fer comme fondant et réductif. Nous entrerons dans quelques détails à ce sujet.

Soude caustique et fer métallique. — On fait fondre dans le creuset de 35 à 40 grammes de soude : on laisse refroidir, autant que possible à l'abri du contact de l'air : on introduit dans le creuset le minerai pulvérisé (de 15 à 20 grammes) intimement

Digitized by Google

mélangé avec son poids de carbonate de soude ; on place dans le creuset deux barreaux de fer, bien décapés, recourbés en fer à cheval, et d'environ $0^m,005$ de diamètre.

On fait chauffer lentement jusqu'à fusion parfaite des matières, en maintenant constamment la partie supérieure du creuset très-chaude, et en remuant les matières avec les barreaux de fer. Ce brassage presque continuel est indispensable pour mettre successivement toutes les parties de la masse en fusion en contact avec la surface du fer métallique ; il sert en même temps à limiter le boursouflement. Le fer ramène assez promptement le peroxyde de fer à l'état de protoxyde, et produit la réduction totale de l'oxyde de cuivre.

On peut admettre que l'action réductrice du fer est terminée après un quart d'heure de fusion parfaite des matières ; on retire les barreaux de fer ; on place un couvercle sur le creuset, et on donne un coup de feu, dont la durée doit être de cinq ou six minutes seulement.

On laisse refroidir lentement ; on casse le creuset ; on pèse le culot de cuivre, après avoir constaté sa malléabilité, et après avoir examiné la scorie.

Le cuivre ainsi obtenu est presque toujours parfaitement pur ; il ne contient pas trace de fer ; mais son poids est trop faible. Il est bien rare que la réduction de l'oxyde de cuivre soit rigoureusement complète ; la scorie est un peu colorée en rouge par l'oxydule de cuivre. De plus, les barreaux de fer sont recouverts d'une pellicule de cuivre métallique, qui ne peut être détachée.

Ces pertes sont faibles, presque négligeables lorsqu'on opère sur un minerai riche, et lorsque la coloration rouge de la scorie est peu prononcée. Le poids du culot est plus fort que celui qu'on obtiendrait en essayant le même minerai avec du carbonate de soude et du charbon.

Les pertes sont au contraire très-fortes, et cessent d'être négligeables, lorsqu'on ne laisse pas le fer agir pendant un temps assez long, ce qu'on reconnaît de suite à la coloration de la scorie, ou bien quand le minerai proposé est assez pauvre en cuivre.

L'emploi de la soude et du fer présente deux grands avantages : la fusion se fait avec une assez grande facilité ; on peut éviter aisément le boursouflement ; le cuivre obtenu est très-pur. A côté de ces avantages, nous devons signaler des inconvénients

Digitized by Google

assez graves : on ne sait pas à quel moment la précipitation du cuivre par le fer est terminée ; c'est seulement après le refroidissement qu'on peut reconnaître à la couleur de la scorie si l'essai peut être considéré comme réussi ; la perte de cuivre, provenant du métal adhérent aux barreaux de fer, ne peut pas être évitée ; elle est à peu près indépendante de la richesse du minerai, ce qui empêche de se servir de la soude et du fer pour les essais des minerais pauvres ; enfin, les creusets sont quelquefois percés par l'alcali caustique avant la fin de l'opération : on se trouve placé entre la crainte de voir le creuset se percer et le désir de prolonger la fusion pour obtenir avec certitude la réduction totale de l'oxyde de cuivre.

Fondants terreux. — Fer métallique. — L'emploi des fondants terreux n'offre pas les mêmes inconvénients. On évalue, d'après l'examen du minerai, la proportion de verre terreux fusible, ou mieux encore de verre blanc ne contenant que des traces de plomb, qu'il convient de mélanger avec le minerai pour que l'oxyde de fer, les gangues quartzeuses et calcaires, puissent former avec le fondant ajouté des silicates parfaitement fluides.

On fait le mélange bien intime du fondant avec 15 ou 20 grammes de minerai pulvérisé : on le place dans un creuset de terre disposé de la manière suivante : on adapte au bord supérieur du creuset un bourrelet de terre réfractaire, soutenant quatre barreaux de fer métallique, de $0^{m},005$ de diamètre : ces barreaux descendent jusqu'au fond du creuset, en laissant libre la place que doit venir occuper le culot de cuivre.

On fixe le creuset sur un fromage ; on le ferme par un couvercle luté sur les bords, et on le place dans un four à rampant latéral, analogue à ceux qui sont employés pour les essais des minerais de fer.

On allume par la partie supérieure, et on active lentement le tirage, de manière à porter le creuset, au bout d'une heure seulement, au degré de chaleur nécessaire à la fusion parfaite des silicates. On maintient le four rempli de charbon, et le tirage aussi actif que possible, pendant un quart d'heure.

On laisse ensuite tomber le feu, et on retire le creuset. On le casse après refroidissement : la scorie est ordinairement verte, parfaitement exempte de grenailles ; le cuivre est bien rassemblé

Digitized by Google

en un culot ; les barreaux de fer sont recouverts d'une pellicule très-mince de cuivre métallique.

On nettoie le culot, on vérifie sa malléabilité, et on le pèse. On obtient ainsi plus de cuivre qu'on ne peut en retirer par les essais faits avec des fondants alcalins. La seule perte est la petite quantité de cuivre qui adhère aux barreaux de fer ; elle est presque négligeable, même pour des minerais assez pauvres.

L'essai, conduit comme nous venons de l'exposer, ne réussit pas toujours ; les causes principales d'insuccès sont les suivantes :

Les barreaux de fer se détachent quelquefois du bourrelet de terre réfractaire, leurs extrémités plongent dans le culot, et on ne parvient pas à isoler ce dernier.

Lorsque les charbons sont trop tassés dans le four, les gaz en mouvement sont réducteurs, ils pénètrent avec plus ou moins de facilité dans l'intérieur du creuset, et déterminent la réduction d'une partie de l'oxyde de fer ; le culot de cuivre contient du fer ; il agit sur le barreau aimanté et n'est pas très-malléable.

Il est assez facile d'éviter ces deux causes de non-réussite, et le mode d'essai dont nous venons de parler devrait être préféré à ceux dans lesquels on emploie les fondants alcalins. Ces derniers sont cependant généralement adoptés dans les laboratoires; les fondants terreux exigent un four spécial, ils entraînent une dépense considérable de charbon.

Minerais très-pauvres.

Aucun des procédés d'essai que nous venons de décrire n'est applicable aux minerais très-pauvres, par exemple à ceux qui contiennent seulement de 1 à 2 pour 100 de cuivre. Il est, en effet, presque impossible d'opérer sur plus de 20 grammes, lorsqu'on emploie les fondants alcalins ; la quantité de cuivre est trop faible pour que le métal puisse se rassembler en un culot suffisamment net ; les causes de perte prennent une importance très-grande, car elles sont à peu près indépendantes de la teneur du minerai. En se servant des fondants terreux on peut opérer sur un poids beaucoup plus fort, et obtenir assez aisément un culot de cuivre, mais la fraction du métal qui adhère aux barreaux de fer n'est pas négligeable devant le poids très-faible du culot.

L'essai doit être fait en plusieurs opérations.

Dans la première, qui est appelée *fonte crue*, on concentre la totalité du cuivre dans une matte, en scorifiant les gangues du minerai ; la seconde est le *grillage* de la matte pulvérisée, trans-

Digitized by Google

formant les sulfures en un mélange d'oxydes de fer et de cuivre ; dans la troisième, on cherche à obtenir le cuivre à l'état métallique et à scorifier l'oxyde de fer, en fondant la matte grillée avec du carbonate de soude, du borax et du charbon, ou bien avec de la soude caustique et du fer métallique, ou bien encore avec des fondants terreux et des barreaux de fer. Comme ces deux dernières opérations sont celles qu'il faut appliquer aux minerais pyriteux, nous décrirons ici seulement la *fonte crue*.

Fonte crue. — On mélange intimement 100 grammes de minerai pulvérisé avec 10 grammes de pyrite de fer, parfaitement exempte de cuivre, et avec 80 grammes de borax fondu et pulvérisé. On place le tout dans un grand creuset brasqué, lequel doit être rempli seulement à moitié par les matières. On ferme le creuset par son couvercle; et on chauffe très-progressivement jusqu'au rouge très-vif dans un four de calcination, à rampant latéral [1].

Le creuset doit être maintenu pendant une demi-heure environ à une température un peu plus élevée que celle qui est nécessaire à la fusion du cuivre. Après ce temps, on retire le creuset; on le laisse refroidir, et on le casse avec précaution sur une grande feuille de papier verni. Il est ordinairement très-facile de séparer la matte de la brasque et de la scorie. On pulvérise la matte, et on la soumet au grillage, comme nous l'exposerons bientôt pour les cuivres pyriteux.

La matte est fragile, et il est assez difficile d'éviter toute perte de matière dans la pulvérisation ; les éclats sont projetés en tous sens sous le choc du pilon ; il faut placer le mortier sur une table bien propre, entourer le mortier et le pilon d'un linge, afin de pouvoir recueillir au moins la plus grande partie des éclats qui ont été projetés. Avec ces précautions, on est exposé à une perte très-faible ; on peut même la considérer comme négligeable dans la plupart des cas, car la matte est ordinairement d'une teneur en cuivre assez faible.

La fonte crue présente beaucoup moins de difficultés que l'essai des minerais assez riches ; on parvient, sans trop de peine, à

[1] Le creuset est très-grand, la brasque conduit très-mal la chaleur, on n'obtiendrait pas une température suffisamment élevée dans les fours ordinaires, en activant le tirage par un cône en tôle.

Digitized by Google

éviter le boursouflement en élevant très-lentement la température; la totalité du cuivre est bien certainement concentrée dans la matte lorsqu'on a employé une proportion convenable de pyrite de fer et de borax.

Le borax agit seulement comme fondant des gangues terreuses; la proportion que nous avons indiquée est généralement suffisante; mais il convient de la faire varier suivant la nature de la gangue qui domine dans le minerai proposé. Lorsque la gangue dominante est le quartz, on réussit mieux à obtenir une scorie parfaitement fluide en employant, pour 1 de minerai, 1/2 de borax et 1/2 de carbonate de soude. Du reste, lorsqu'on a l'habitude des essais par la voie sèche, on estime aisément à la simple vue d'un minerai la proportion des fondants qu'il convient d'employer.

Le rôle de la pyrite dans la fonte crue est de fournir le soufre nécessaire à la concentration du cuivre dans une matte. Dans la fusion conduite avec lenteur au creuset brasqué, les oxydes de fer et de cuivre sont amenés à l'état métallique avant que la pyrite de fer ait pu agir chimiquement sur les oxydes, et à une température inférieure à celle à laquelle la pyrite perd une partie de son soufre par volatilisation. On peut donc admettre que la totalité du soufre de la pyrite contribue à former la matte; il faut que ce soufre soit en quantité suffisante pour faire passer à l'état de protosulfures le cuivre et le fer contenus dans le minerai à l'état d'oxydes, et le fer de la pyrite elle-même.

Comme l'opération dont nous parlons maintenant est applicable aux minerais pauvres en cuivre, la proportion de pyrite qu'il convient d'employer ne dépend pas de la teneur du minerai, mais bien de la quantité d'oxyde de fer qu'il renferme; le nombre que nous avons cité, 10 pour 100 de pyrite, se rapporte aux minerais qui ne contiennent que quelques centièmes d'oxyde de fer; pour des minerais très-ferrugineux, il faut augmenter la proportion de la pyrite. On peut prendre pour règle que si un minerai renferme *a* pour 100 de peroxyde de fer et d'oxyde de cuivre, il est nécessaire d'employer pour la fonte crue au moins *a* pour 100 de pyrite tout à fait pure.

D'après cette observation, la fonte crue ne s'applique qu'aux minerais pauvres en cuivre et peu chargés d'oxyde de fer, car pour les minerais très-ferrugineux, la teneur en cuivre des mattes

Digitized by Google

ne serait pas plus élevée que celle des minerais eux-mêmes, et l'opération n'aurait pas d'autre résultat que de transformer des minerais oxydés pauvres en des produits sulfurés, également pauvres en cuivre.

Citons quelques exemples numériques :

Un minerai carbonaté, contenant environ 3 pour 100 de cuivre et 10 pour 100 d'oxyde de fer, doit être soumis à la fonte crue avec 12 pour 100 de pyrite ; on obtient une matte dont le poids est de 22 à 23 pour 100 de celui du minerai ; sa teneur en cuivre est de 13 à 14 pour 100.

Pour un minerai carbonaté, tenant 3 pour 100 de cuivre, contenant 25 pour 100 d'oxyde de fer, il faut ajouter 30 pour 100 de pyrite ; on obtient environ 50 pour 100 de matte à la teneur de 6 pour 100.

Lorsque le minerai renfermant 3 pour 100 de cuivre contient 50 pour 100 d'oxyde de fer, on doit employer 50 pour 100 de pyrite de fer ; on obtient de 85 à 90 pour 100 de matte, dont la teneur n'atteint pas 4 pour 100.

On voit, d'après cela, que la fonte crue ne peut s'appliquer qu'aux minerais renfermant moins de 25 pour 100 d'oxyde de fer ; car une matte à 6 pour 100 est presque aussi difficile à essayer qu'un minerai carbonaté tenant 3 pour 100. Les minerais pauvres, très-ferrugineux, doivent être traités par la voie humide.

Minerais contenant quelques millièmes de cuivre.

La fonte crue ne peut pas être appliquée aux minerais extrêmement pauvres, par exemple à ceux qui contiennent seulement quelques millièmes de cuivre ; il faudrait opérer sur 400 ou 500 grammes de minerai, dans des creusets et dans des fours de dimensions inusitées dans la plupart des laboratoires. On peut se servir pour ces minerais d'un procédé d'*évaluation* par voie sèche, correspondant à la méthode de comparaison des liqueurs ammoniacales colorées par des poids déterminés de cuivre. Ce procédé est basé sur l'observation suivante :

Lorsqu'on passe à la coupelle des culots de plomb de même poids, contenant des proportions variables de cuivre, les coupelles sont diversement colorées après leur refroidissement ; la coloration est d'autant plus foncée que la proportion de cuivre est plus grande. La différence de teinte est très-appréciable entre deux coupelles dans lesquelles on a passé des culots de plomb contenant des quantités de cuivre différant entre elles de $0^{gr},025$,

Digitized by Google

pourvu que le poids de cuivre ne dépasse pas certaines limites.

On prépare des culots de plomb pesant environ 10 grammes, contenant 0gr,025, 0gr,050, 0gr,075....., 0gr,20 de cuivre pur. On les passe dans des coupelles égales, et autant que possible dans des conditions identiques. On marque les coupelles par des numéros, ou par d'autres signes, qui permettent de reconnaître les quantités de cuivre qu'elles contiennent; on les conserve à l'abri de toutes les vapeurs du laboratoire, et surtout des émanations d'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on doit évaluer la teneur en cuivre d'un minerai très-pauvre, contenant probablement moins de deux millièmes de cuivre, on fait fondre de 75 à 80 grammes de minerai avec 15 grammes de litharge exempte de cuivre, avec 1 gramme de charbon, et avec les fondants alcalins nécessaires pour la scorification des gangues.

On obtient un culot de plomb dans lequel se trouve concentrée la totalité, ou du moins presque la totalité du cuivre du minerai, et dont le poids est d'environ 10 grammes. On passe le plomb à la coupelle; on compare ensuite cette coupelle *A* à celles qui ont été préparées avec des poids déterminés de cuivre. On reconnaît aisément en quel point de la série on doit la placer, pour que l'une des coupelles contienne évidemment plus de cuivre, et l'autre certainement moins de cuivre que *A*. On obtient ainsi deux limites très-rapprochées, dont la différence est de 0gr,025, pour la quantité de cuivre que renferme le poids de minerai mis en expérience.

Le degré d'approximation qu'on peut espérer de cette méthode d'évaluation est théoriquement d'autant plus grand que, le minerai étant plus pauvre, il est permis d'opérer sur un poids plus fort. En réalité il n'en est pas ainsi, parce que la fusion devient plus difficile à conduire à mesure que la quantité des matières à fondre est plus considérable.

Ce procédé n'est presque jamais appliqué dans les laboratoires, parce que l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque sont presque constamment employés, et qu'il est impossible de conserver pendant plusieurs mois les coupelles qui servent de termes de comparaison; nous ne présenterons, en conséquence, qu'une seule observation sur la valeur du procédé.

Il permet d'obtenir des évaluations suffisamment approchées,

Digitized by Google

toutes les fois que les minerais ne contiennent que des gangues terreuses, et de très-faibles proportions d'oxyde de fer; on acquiert promptement l'habitude nécessaire pour reconnaître sur quel poids de minerai il convient d'opérer, pour fixer la proportion et la nature des fondants, et pour concentrer le cuivre dans le culot de plomb en faisant passer dans la scorie la totalité de l'oxyde de fer.

L'évaluation est, au contraire, impossible, lorsque les minerais sont très-ferrugineux, lorsqu'ils contiennent des oxydes métalliques assez facilement réductibles et possédant, comme l'oxyde de cuivre, la propriété de colorer les coupelles, par exemple, les oxydes de nickel et de cobalt. En appliquant à ces minerais la méthode que nous venons de décrire, on obtient des culots de plomb qui contiennent, avec le cuivre, des quantités variables de fer, de nickel, de cobalt : les oxydes métalliques qui se reproduisent pendant la coupellation, donnent aux coupelles des colorations assez intenses, qui s'opposent à toute comparaison avec des coupelles dans lesquelles on a passé des plombs cuivreux.

2° Minerais sulfurés et pyriteux. — Considérons d'abord les minerais un peu riches, nous indiquerons ensuite les modifications qu'il faut introduire dans les opérations pour les minerais pauvres, et pour les scories provenant de la première fonte pour matte.

Minerais riches.

Prenons pour exemple un minerai pyriteux contenant de la pyrite de fer, un peu de pyrite arsenicale, à gangue quartzeuze ; nous examinerons plus loin l'influence qu'exercent les diverses gangues terreuses sur les opérations et sur les résultats. L'essai exige deux opérations :

1° Le grillage, par lequel on cherche à expulser la totalité du soufre et de l'arsenic, et à faire passer les métaux à l'état d'oxydes ;

2° La fusion au creuset de terre avec les fondants nécessaires à la scorification de l'oxyde de fer et de la gangue quartzeuze, avec un réductif capable de réduire en totalité l'oxyde de cuivre.

Grillage. — Dans l'hypothèse que nous avons faite, d'un minerai un peu riche, on opère sur 15 grammes ou sur 20 grammes au plus. On place le minerai pulvérisé dans un *têt* en terre réfractaire, dont la surface intérieure a été fortement frottée avec de la sanguine. On introduit le têt sous un moufle chauffé

Digitized by Google

à peine au rouge sombre : on remue presque constamment le minerai avec une tige de fer recourbée.

L'oxydation commence presque immédiatement ; il se dégage d'abord beaucoup d'acide sulfureux, et la plus grande partie de l'arsenic est entraînée à l'état d'acide arsénieux ; mais ensuite, il se forme principalement des sulfates et des arséniates, en sorte que l'odeur d'acide sulfureux devient très-faible, à peine perceptible, longtemps avant que l'oxydation soit terminée.

On doit retirer de temps en temps le têt du moufle, afin de se rendre compte de l'avancement du grillage d'après l'odeur d'acide sulfureux ; chaque fois, il faut retourner tout le minerai, vérifier qu'il n'y a pas eu d'agglomération, et, au besoin, écraser tous les grains agglomérés.

Après une heure de grillage au rouge sombre, l'oxydation est déjà très-avancée, le minerai ne dégage presque plus d'acide sulfureux lorsqu'on retire le têt du moufle : on pousse alors le feu avec un peu plus d'activité, et on continue l'opération en portant le têt presque au rouge : on retire de temps en temps le têt, on vérifie s'il y a dégagement d'acide sulfureux ; on écrase les parties agglomérées. L'oxydation peut être considérée comme complète une demi-heure après le moment où on a cessé de percevoir l'odeur d'acide sulfureux, et, généralement, deux heures après le commencement du grillage.

La matière contenue dans le têt contient : des oxydes ; des sulfates ; une très-petite quantité d'arséniates ; des silicates et la gangue quartzeuze qui est demeurée inerte pour la plus grande partie. On pousse le têt au fond du moufle ; on met la porte en place, et on active le feu autant que possible pendant au moins une demi-heure. Le grillage est alors terminé. Les sulfates ont été presque entièrement décomposés pendant le coup de feu, soit par la chaleur seule, soit par l'action du quartz : le minerai grillé renferme principalement des oxydes et des silicates : il ne contient plus que très-peu de sulfates, d'arséniates et de quartz encore inerte.

Il est presque toujours un peu aggloméré, et il adhère quelquefois au têt, malgré l'interposition de la sanguine entre la terre réfractaire et le minerai. Lorsque cette adhérence s'est produite, il faut casser le têt, séparer avec soin tous les fragments qui retiennent un peu de minerai. Dans tous les cas, il est néces-

Digitized by Google

saire de pulvériser la matière grillée avant de la passer à la seconde opération : les fragments du têt auxquels adhèrent des oxydes, doivent être pulvérisés en même temps que le minerai grillé.

Le grillage est très-difficile à conduire, en raison de la grande fusibilité du cuivre pyriteux et surtout de la pyrite de fer : l'oxydation très-vive qui se produit dans les premiers moments de l'opération, élève la température du minerai bien au-dessus de celle du moufle, et fait entrer en fusion la partie des sulfures qui est voisine de la surface. On ne parvient à empêcher l'agglomération qu'en remuant constamment avec une tige de fer *froide*, et en sortant de temps en temps le têt du moufle.

On réussit plus aisément à prévenir l'agglomération partielle en opérant le grillage sur un feu de charbons ; cela provient de ce que les gaz qui entourent le têt contiennent peu d'oxygène, et que l'oxydation du minerai a lieu avec beaucoup moins d'énergie ; mais il faut bien plus de temps pour arriver à l'oxydation complète, ce qui fait généralement préférer le four à moufle.

Toutes les fois qu'on n'a pu empêcher l'agglomération, il faut se hâter d'écraser les parties agglomérées ; elles n'ont pas une grande dureté; l'écrasement peut être fait dans le têt lui-même avec un pilon de fonte, et ne retarde pas beaucoup l'opération. Lorsqu'on néglige cette précaution, et lorsqu'on continue le grillage pendant plusieurs minutes après que la fusion partielle s'est produite à la surface, l'oxydation ne progresse que très-lentement, et les parties agglomérées acquièrent une dureté telle qu'on ne peut les écraser que dans un mortier ; on s'expose à perdre un peu de minerai, et l'opération est beaucoup retardée.

Fusion. — La fusion du minerai grillé doit être conduite comme celle des minerais oxydés contenant beaucoup d'oxyde de fer. On mélange le minerai grillé avec 2 parties de carbonate de soude, 2 parties de borax et 4 grammes de charbon pulvérisé ; on chauffe lentement le mélange au creuset de terre jusqu'à fusion tranquille ; on termine par un coup de feu.

Après refroidissement, on casse le creuset ; on examine la scorie. Lorsqu'elle ne renferme pas de grenailles, lorsque sa couleur, très-foncée, permet de supposer que la réduction de l'oxyde de cuivre a été complète, lorsqu'on ne voit pas une simple pellicule de matte interposée entre le culot et la scorie, on

Digitized by Google

peut présumer que l'essai est réussi ; il reste à examiner le culot lui-même. On le nettoie en le frappant sur la tranche avec un marteau, on l'aplatit en un disque mince ; on l'approche d'un barreau aimanté. On le pèse lorsqu'il est bien malléable, et quand il ne produit aucune déviation du barreau.

Il faut ensuite répéter sur une nouvelle quantité de minerai le grillage et la fusion, jusqu'à ce qu'on arrive à deux culots malléables et de poids concordants. On calcule enfin la teneur du minerai en prenant comme base le culot le plus lourd.

Il est assez difficile d'obtenir des culots d'une malléabilité parfaite et des scories exemptes de cuivre. En effet, le minerai grillé contient toujours un peu de sulfates et d'arséniates ; ces composés sont réduits par le charbon ; le soufre et l'arsenic passent presque en totalité dans le culot de cuivre ; de plus, le minerai grillé contenant beaucoup d'oxyde de fer, on n'évite pas aisément la réduction d'une partie de cet oxyde. Le culot ne peut donc pas être du cuivre pur ; c'est un véritable *cuivre noir* contenant du fer, du soufre, de l'arsenic, en proportions très-variables avec les soins apportés aux deux opérations. On doit se contenter d'une malléabilité moindre que celle à laquelle il faut arriver dans l'essai des minerais oxydés.

Les corps étrangers que renferme le culot de cuivre, lorsqu'il est suffisamment malléable, ne suffisent pas pour compenser les pertes qui sont faites dans l'essai ; la teneur en cuivre, déterminée par voie sèche pour les minerais pyriteux, est toujours trop faible ; la différence entre les nombres obtenus par voie sèche et par voie humide pour le même minerai, augmente presque régulièrement à mesure que le minerai est moins riche en cuivre.

Nous avons indiqué précédemment, pour l'essai des minerais oxydés, l'emploi du fer comme réductif, avec la soude caustique ou bien avec des fondants terreux. Pour les minerais pyriteux grillés, contenant en général une très-forte proportion de peroxyde de fer, l'action réductrice du fer métallique est très-lente et difficilement complète. En effet, la précipitation du cuivre par le fer ne peut avoir lieu qu'après l'action du fer métallique sur le peroxyde de fer. Pour précipiter la totalité du cuivre par le fer, il faut employer un nombre un peu grand de barreaux de fer, afin de multiplier les points de contact du réductif avec la matière en fusion ; il faut, de plus, prolonger beaucoup l'opération.

Digitized by Google

Cette dernière condition empêche d'employer la soude caustique comme fondant; les creusets de terre ne résisteraient pas à une fusion prolongée.

On réussit assez bien avec les fondants terreux, parce qu'on peut faire durer l'opération aussi longtemps que cela est jugé nécessaire; mais on perd ordinairement plus de cuivre que dans le cas où l'essai est fait avec le carbonate de soude et le charbon, car chacun des nombreux barreaux de fer retient par adhérence une pellicule de cuivre. Le culot obtenu est très-pur; il ne contient que des traces de fer et de soufre; son poids donne pour la teneur du minerai un nombre beaucoup trop faible.

Influence des gangues. — Nous avons considéré le cas le plus simple d'un minerai pyriteux à gangue de quartz; l'essai est plus difficile à conduire et le résultat obtenu est plus incertain, lorsque le minerai contient du sulfate de baryte ou du carbonate de chaux, de la blende ou de la galène. Nous ne parlons pas du fer carbonaté, parce que cette gangue métallique n'est une cause de difficultés qu'en raison des terres alcalines qu'elle renferme à l'état de carbonates.

Sulfate de baryte et carbonate de chaux. — Le sulfate de baryte n'est pas altéré pendant la première partie du grillage du minerai; le carbonate de chaux perd entièrement son acide carbonique, et la majeure partie, sinon même la totalité, de la chaux passe à l'état de sulfate de chaux. Dans le coup de feu prolongé, par lequel on termine le grillage, les sulfates de baryte et de chaux ne sont pas décomposés par la chaleur; ils ne sont même décomposés que dans des proportions restreintes lorsque le minerai contient en même temps du quartz, car les oxydes de fer et de cuivre empêchent en grande partie l'action du quartz sur ces sulfates.

Le minerai grillé contient donc, même dans le cas le plus favorable des gangues diverses (quartz accompagnant le sulfate de baryte et le calcaire), des oxydes métalliques, une petite quantité de sulfates et d'arséniates d'oxydes de fer et de cuivre, et les sulfates de chaux et de baryte.

Les sulfates alcalins terreux sont réduits à l'état de sulfures pendant la fusion. Les sulfures de calcium et de barium ont une action utile; ils contribuent à appauvrir la scorie; mais

Digitized by Google

cette action donne lieu à la formation d'une quantité très-notable de matte ; on n'obtient à l'état de culot métallique qu'une partie du cuivre du minerai. Le même effet est produit par le sulfate de soude, que renferme souvent le carbonate alcalin, employé comme fondant.

Il est facile d'éviter la formation d'une matte provenant de la présence du sulfate alcalin dans le fondant, en n'employant pour l'essai que du carbonate de soude à peu près pur, exempt de sulfate. Quant aux sulfates de baryte et de chaux existant dans le minerai ou produits par l'oxydation, il est essentiel de les décomposer dans le coup de feu qui termine le grillage. Leur décomposition ne peut être produite que par le quartz ; on est donc conduit à mélanger avec une proportion très-forte de quartz pulvérisé les minerais pyriteux à gangue barytique ou calcaire. L'addition de quartz doit être faite avant le grillage ; la proportion du quartz doit être au moins double de celle des terres alcalines que contient le minerai.

Pendant la période d'oxydation, le quartz reste inerte, au moins en grande partie ; il prévient l'agglomération des sulfures et rend leur oxydation plus facile ; son action utile a lieu dans le coup de feu, qui doit être prolongé pendant une heure au moins. Le minerai grillé, toujours un peu aggloméré, contient alors une proportion considérable de silicates.

La fusion avec le carbonate de soude et le charbon doit être conduite avec quelques précautions spéciales ; la plus importante est d'élever la température avec la plus grande lenteur, afin que les gaz puissent se produire très-progressivement et se dégager sans donner lieu à un boursouflement trop vif.

L'oxyde de carbone provenant de l'action du charbon sur les oxydes, l'acide carbonique que la soude abandonne en se combinant avec la silice des silicates, sont produits à peu près en même temps, et à une température un peu supérieure au rouge sombre ; leur dégagement fait passer les matières, encore à l'état de fusion imparfaite, pardessus les bords du creuset, lorsque le feu est conduit de telle manière que les matières arrivent trop rapidement à ce degré de chaleur.

La même précaution est, du reste, indispensable, lorsqu'on essaye des minerais qui ne renferment pas de terres alcalines, et qui contiennent une proportion un peu forte de quartz.

Digitized by Google

Blende et galène. — Des difficultés analogues résultent de la présence de la blende et de la galène dans les minerais pyriteux. Pendant la période d'oxydation du grillage, le plomb et le zinc passent en grande partie à l'état de sulfates. Pour décomposer à peu près complétement ces sulfates par le coup de feu qui termine l'opération, il faut qu'on ait ajouté au minerai, avant de le soumettre au grillage, une assez forte proportion de quartz réduit en poudre très-fine.

Le minerai grillé contient alors la majeure partie des oxydes métalliques à l'état de silicates; il est aggloméré ou même partiellement fondu lorsque la quantité de l'oxyde de plomb est un peu grande; il faut presque toujours le pulvériser dans un mortier avant de le fondre avec du charbon et avec du carbonate de soude. On a toujours à craindre de perdre un peu de minerai dans la pulvérisation.

Pendant la fusion, on ne parvient à éviter le boursouflement des matières qu'en élevant la température avec la plus grande lenteur: l'oxyde de plomb est entièrement réduit; une partie du plomb se volatilise, mais la majeure partie de ce métal se rassemble au fond du creuset, au-dessous du cuivre ou avec le cuivre.

La séparation des deux culots métalliques n'est un peu nette que dans le cas où la proportion du plomb est comprise entre certaines limites. Lorsque le cuivre est en proportion dominante, le plomb reste disséminé dans le cuivre; dans le cas contraire, le cuivre se trouve dans le culot de plomb. Dans tous les cas, le poids du cuivre ne peut donner qu'une indication incertaine pour la teneur du minerai, car le cuivre contient toujours du plomb. On ne doit donc soumettre à l'essai par la voie sèche que les minerais renfermant assez peu de galène pour qu'on puisse négliger l'influence exercée par le plomb sur le poids du culot de cuivre.

L'oxyde de zinc reste en grande partie dans la scorie avec le protoxyde de fer; il lui enlève beaucoup desa fluidité. Les scories chargées d'oxyde de zinc sont toujours un peu *pâteuses* et retiennent des grenailles de cuivre. Une partie de l'oxyde de zinc est réduite par le charbon; le zinc métallique qui résulte de cette action, se volatilise presque en entier; le cuivre n'en retient qu'une quantité presque négligeable. On peut donc réussir

Digitized by Google

l'essai par voie sèche des minerais blendeux, à la condition d'obtenir des scories suffisamment fluides. On atteint cette fluidité soit en ajoutant du borax au carbonate de soude, soit en augmentant la proportion du carbonate alcalin employé, soit enfin en chauffant bien plus fortement que pour les minerais non blendeux à la fin de l'opération. Ce dernier moyen est cependant un peu dangereux, en ce qu'une trop forte élévation de température produit presque toujours un boursouflement très-vif.

Nous ferons observer qu'en augmentant la proportion des fondants, on rend plus considérable le volume de la scorie, ce qui est une cause certaine de perte. Pour les minerais très-blendeux, on ne peut pas négliger cette cause de perte. Le poids du culot de cuivre ne peut donner qu'une indication très-incertaine sur la teneur. Il résulte de ces observations que, pour les minerais contenant beaucoup de blende ou de galène, la teneur en cuivre doit toujours être déterminée par voie humide.

Dans les deux opérations que nous venons de décrire, les pertes sont à peu près indépendantes de la teneur ; on doit donc opérer sur un poids de minerai d'autant plus fort que la teneur en cuivre est plus faible. On ne peut cependant pas dépasser certaines limites ; sans vouloir poser de chiffres rigoureux, nous pouvons dire que la fusion avec le charbon et le carbonate de soude est très-difficile à réussir quand on opère sur plus de 20 grammes de minerai. On est donc obligé de suivre une marche différente pour l'essai des minerais pauvres, par exemple pour ceux qui contiennent de 2 à 3 pour 100 de cuivre. Il faut faire trois opérations, comme nous l'avons déjà indiqué pour les minerais oxydés : **Minerais pauvres.**

1° *Fonte crue*, produisant une matte un peu riche ;

2° *Grillage* de la matte pulvérisée ;

3° *Fonte* de la matte grillée, avec addition de charbon, de borax et de carbonate de soude.

Fonte crue. — On fond au creuset brasqué, et à une température très-élevée, de 50 à 100 grammes de minerai, mélangés avec la proportion de borax ou de carbonate de soude strictement nécessaire pour la scorification des gangues terreuses. On obtient une matte qui renferme à l'état de protosulfures tous les métaux du minerai, et une scorie alcaline qui ne contient que les gangues terreuses. La fonte crue n'est donc applicable qu'aux

Digitized by Google

minerais qui contiennent une proportion assez forte de gangues terreuses. Pour des minerais renfermant principalement de la pyrite de fer ou de la blende, le poids de la matte diffère peu de celui des minerais ; sa teneur n'est pas beaucoup plus élevée ; la fonte crue est par conséquent sans résultat utile.

Lorsqu'il s'agit de minerais pauvres, à gangue de fer carbonaté, ou bien de minerais pyriteux contenant de la pyrite de fer partiellement altérée par les agents atmosphériques, il faut ajouter de la pyrite de fer aux fondants alcalins. On évalue la proportion de pyrite, comme pour les minerais oxydés, d'après la quantité d'oxyde de fer qui doit passer à l'état de protosulfure, et en tenant compte des composés sulfurés existant dans les minerais. La matte obtenue dans la fonte crue contient nécessairement la totalité du fer des minerais ; il n'y a donc aucun avantage à faire cette opération lorsque la proportion du fer carbonaté ou celle du peroxyde de fer est trop grande.

On voit, d'après ces observations, que la fonte crue ne s'applique qu'à un certain nombre de minerais pauvres ; lorsqu'elle n'est pas applicable avec avantage, il faut recourir à la voie humide pour déterminer la teneur en cuivre.

Grillage de la matte. — La matte est pulvérisée dans un mortier de fonte, et grillée sous le moufle dans un têt enduit de sanguine. Le grillage est conduit comme nous l'avons exposé pour les minerais ; il présente moins de difficulté, parce que les sulfures qu'elle contient n'ont pas autant de tendance à l'agglomération que les pyrites de fer et de cuivre. Il est divisé en deux périodes : dans la première, on obtient l'oxydation complète à la température du rouge sombre ; dans la seconde, on cherche à décomposer les sulfates par un coup de feu longtemps prolongé.

Fusion. — On mélange intimement la matte grillée avec 2 parties de borax et 2 parties de carbonate de soude, et avec un poids de charbon pulvérisé variable avec la quantité des oxydes métalliques que renferme la matte.

On fond ce mélange au creuset de terre, en conduisant l'opération comme nous l'avons dit précédemment pour les minerais pyriteux grillés. On pèse le culot de cuivre lorsqu'il est suffisamment malléable, lorsque la scorie ne contient pas de grenailles, lorsqu'on peut admettre, d'après sa couleur, qu'elle ne contient pas de cuivre à l'état d'oxyde ou d'oxydule, et enfin

Digitized by Google

lorsqu'on ne voit pas de pellicule de matte entre le culot et la scorie.

On arrive, en général, assez aisément à éviter un boursouflement trop vif des matières en fusion ; mais il faut avoir une bien grande habitude des essais pour évaluer la proportion du charbon qu'on doit mélanger avec la matte grillée. Les essayeurs les plus exercés sont exposés à mettre trop ou trop peu de charbon, et à obtenir, par suite, soit un culot ferreux peu malléable, soit une scorie riche en cuivre, ce qui oblige à recommencer l'essai en modifiant convenablement la proportion du charbon dans la dernière opération.

Il convient d'ailleurs de répéter l'essai et de calculer la teneur du minerai seulement lorsqu'on a obtenu deux culots de cuivre de poids concordants, fournis par deux essais qui paraissent avoir été bien réussis.

Scories pauvres. — On ne fait que très-rarement l'essai par voie sèche des scories pauvres ; il est toujours très-important de déterminer avec exactitude leur teneur en cuivre, et la voie humide peut seule donner des nombres certains ; on ne peut espérer de la voie sèche que des termes de comparaison entre des scories de composition analogue, ne différant entre elles que par la teneur en cuivre.

L'essai d'une scorie pauvre exige trois opérations : la fonte crue, donnant une matte contenant tout le cuivre ; le grillage de la matte ; la fonte de la matte grillée, mélangée avec du charbon, du borax et du carbonate de soude. Nous n'avons à présenter quelques observations que sur la fonte crue ; les deux autres opérations sont conduites de la même manière que dans l'essai des minerais pyriteux pauvres.

Fonte crue. — On doit opérer sur au moins 100 grammes de scorie, et il est essentiel de conduire l'opération de telle manière que le poids de la matte soit assez petit, afin que cette matte ne soit pas elle-même trop pauvre. On mélange intimement avec la scorie 5 grammes de pyrite de fer et de 50 à 60 grammes de carbonate de soude ; on chauffe très-lentement au creuset brasqué jusqu'au rouge vif. On obtient une matte pesant moins de 10 grammes et une scorie bien fluide, ne retenant pas de grenailles. La principale difficulté de l'opération est la suivante :

Digitized by Google

Il faut chauffer le creuset à une température assez élevée pour que la matte et la scorie puissent acquérir une fluidité convenable et se séparer nettement, et en même temps, il faut que la plus grande partie de l'oxyde de fer ne soit pas amenée à l'état de fer métallique, bien qu'on opère dans un creuset brasqué.

On obtient ce résultat en employant une proportion très-faible de carbonate de soude, et en ne portant le creuset qu'au degré de chaleur strictement nécessaire pour la fusion parfaite des matières : grâce à la faible proportion de l'alcali, le silicate de protoxyde de fer n'est décomposé qu'en partie ; les matières contenues dans le creuset s'agglomèrent avant que l'action réductrice de la brasque ait pu amener à l'état métallique une quantité notable de l'oxyde de fer, en sorte que la scorie peut retenir, à l'état de silicate, la majeure partie de cet oxyde.

La conduite du feu a la plus grande influence sur la réussite de l'opération ; mais il est impossible de décrire les précautions spéciales qu'il est nécessaire de prendre; l'habitude de ce genre d'essai peut seule les faire connaître. La fonte crue la mieux réussie donne une matte très-ferrugineuse, dont la teneur en cuivre dépasse rarement 6 pour 100, et descend parfois jusqu'à 3 et même 2 pour 100 ; l'essai de la matte est donc encore assez délicat, et le culot de cuivre obtenu est toujours très-petit et d'un poids trop faible.

La différence entre le poids du culot et la quantité de cuivre que renferme réellement la scorie proposée est une fraction très-grande du poids du culot; on ne peut donc pas considérer le nombre obtenu comme représentant, même approximativement, la teneur de la scorie. On peut seulement espérer qu'en faisant les essais d'un certain nombre de scories analogues les pertes de cuivre sont à peu près les mêmes; les poids des culots obtenus sont des termes de comparaison; ils permettent de classer les scories d'après leur richesse en cuivre.

3° Minerais complexes. — L'essai par voie sèche des minerais complexes, contenant une forte proportion d'arsenic et d'antimoine, présente des difficultés à peu près insurmontables, et on doit toujours recourir aux opérations de la voie humide lorsqu'on désire obtenir à peu près exactement leur teneur en cuivre.

Digitized by Google

Nous signalerons aussi brièvement que possible les principales difficultés que présentent les essais de ces minerais.

Prenons pour exemple un cuivre gris à gangue de fer carbonaté et de sulfate de baryte.

L'essai comprend trois opérations : le *grillage,* par lequel on cherche à expulser la majeure partie du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine ; la *fusion* avec du charbon et avec des réactifs alcalins, produisant un culot de cuivre très-impur ; l'*affinage* du culot de cuivre par coupellation.

Grillage. — On ne peut essayer que des minerais un peu riches, et, par suite, on opère sur 15 ou 20 grammes au plus. On place le minerai pulvérisé dans un têt ; on chauffe très-lentement au rouge sombre sur un feu de charbon, et sous une hotte à tirage très-actif ; on maintient le têt à cette température du rouge sombre tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux, ou des vapeurs blanches d'acide arsénieux et d'oxyde d'antimoine ; on agite presque constamment avec une tige de fer recourbée.

Il est essentiel que l'oxydation progresse très-lentement, et qu'il ne puisse arriver à chaque instant au contact du minerai qu'une quantité d'air très-limitée, afin qu'il ne se produise que très-peu d'acides sulfurique, arsénique et antimonique. C'est pour cette raison qu'il ne faut jamais employer le moufle pour le grillage : sous le moufle, l'air arrive constamment en excès sur le minerai, et la majeure partie du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine passent à l'état de sulfates, d'arséniates et d'antimoniates.

Du reste, même sur un feu de charbon, et en prenant toutes les précautions nécessaires pour que l'oxygène soit toujours en quantité très-limitée, on ne parvient pas à éviter la formation de ces composés. Lorsque l'oxydation est complète, après plusieurs heures de grillage au rouge sombre, le minerai grillé contient, avec les oxydes métalliques, avec le sulfate de baryte de la gangue, une proportion plus ou moins forte, mais très-appréciable, de sulfates, d'arséniates et d'antimoniates de chaux, de magnésie, d'oxydes de fer et de cuivre. La chaux et la magnésie proviennent du fer carbonaté.

Le minerai s'agglomère en général moins facilement que les minerais pyriteux, mélangés de pyrite de fer ; cependant il faut encore élever très-lentement la température, et remuer constamment les matières, pour prévenir toute agglomération ; on doit

Digitized by Google

même quelquefois retirer le têt du feu et broyer les parties un peu agglomérées, en se servant d'un pilon de fonte.

Lorsque l'oxydation paraît être terminée, on retire le têt ; on le laisse refroidir ; on ajoute 2 ou 3 grammes de charbon de bois pulvérisé ; on mélange aussi bien que possible dans le têt lui-même, en remuant les matières avec un couteau de bois ; on met un peu de charbon pulvérisé à la surface du mélange ; on ferme le têt par un couvercle en terre ; on chauffe progressivement jusqu'au rouge vif, dans un feu de charbons bien tassés. Les gaz qui entourent le têt ne sont pas oxydants, et l'action réductrice du charbon mélangé avec le minerai peut s'exercer librement.

Les divers composés, sulfates, arséniates, antimoniates, sont décomposés progressivement et presque complétement ; une partie du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine est volatilisée ; une autre partie se combine avec les métaux ; les oxydes métalliques libres sont partiellement réduits à l'état métallique.

Ce coup de feu réductif doit être peu prolongé ; le têt ne doit être exposé que pendant trois ou quatre minutes au rouge vif, car il importe d'éviter la fusion du cuivre et des composés divers, sulfures, arséniures, antimoniures. Après refroidissement complet, on pulvérise, dans le têt lui-même, les matières un peu agglomérées.

On recommence ensuite l'oxydation au rouge sombre dans une atmosphère peu oxydante ; il se dégage encore un peu d'acides sulfureux et arsénieux, un peu d'oxyde d'antimoine. On continue de la même manière, par périodes successives de coups de feu réductifs et d'oxydation au rouge sombre, jusqu'à ce que l'on cesse de percevoir l'odeur de l'acide sulfureux, et de distinguer les fumées blanches d'oxyde d'antimoine et d'acide arsénieux, pendant l'oxydation au rouge sombre.

On doit alors admettre que le grillage est terminé, et qu'il est impossible d'expulser encore du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine ; on chauffe le têt pendant quelques minutes au rouge très-vif et on laisse refroidir ; on pulvérise le minerai grillé, lorsqu'il présente des parties un peu agglomérées. Par ce grillage, très-pénible et surtout très-long, on ne parvient à expulser qu'une grande partie du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine ; le minerai grillé contient encore une proportion très-notable de sulfates,

Digitized by Google

d'arséniates et d'antimoniates, mélangés avec les oxydes libres de fer et de cuivre.

Fusion. — On mélange intimement le minerai grillé avec 3 grammes de charbon pulvérisé et avec 4 parties de carbonate de soude, ou bien avec 2 parties de carbonate de soude et 2 parties de borax. On fait fondre ce mélange au creuset de terre, en prenant les précautions que nous avons indiquées pour la fusion des minerais pyriteux grillés. On obtient en général seulement deux produits : du cuivre noir et une scorie. Quelquefois cependant on trouve une pellicule, ou une couche mince de matte, interposée entre le culot métallique et la scorie.

L'essai est manqué, et il faut recommencer toutes les opérations, lorsqu'il s'est formé un peu de matte, lorsque la scorie retient des grenailles de cuivre, ou bien encore lorsque, d'après la couleur de la scorie, on peut présumer qu'elle contient de l'oxyde ou de l'oxydule de cuivre.

Le culot n'est jamais malléable, et ses caractères ne fournissent aucune indication sur la réussite de l'essai. On doit répéter au moins une fois le grillage et la fusion, afin d'obtenir deux culots de cuivre noir de poids très-peu différents, et produits dans des opérations bien conduites ; soit A le poids moyen du cuivre noir.

Affinage. — Les culots de cuivre contiennent des quantités très-notables de soufre, d'arsenic, d'antimoine, de fer ; on cherche à en retirer du cuivre pur en les soumettant à une oxydation un peu énergique, à une température élevée.

L'opération est faite sous un moufle, dans des coupelles en os calcinés ; on peut conduire en même temps l'affinage des deux culots de cuivre noir, donnés par les essais du même minerai. On place les deux coupelles sous le moufle ; on chauffe au rouge très-vif. Lorsque les coupelles sont portées à la température de fusion du cuivre, on introduit les deux culots et on ferme le moufle avec de gros charbons, afin que la fusion du métal ait lieu dans une atmosphère peu oxydante.

On retire les charbons quand le métal est bien fondu ; l'oxydation commence immédiatement ; on peut en suivre les progrès d'après l'aspect que présente la surface du métal ; il se produit des sulfates, des arséniates, des antimoniates, et des oxydes de fer et de cuivre, qui forment dans chaque coupelle un bourrelet

Digitized by Google

de matières imparfaitement fondues autour du cuivre bien liquide. La surface du métal, d'abord terne, et recouverte en grande partie par les composés oxydés, devient de plus en plus brillante à mesure que le cuivre se purifie ; l'affinage est terminé lorsque la surface est parfaitement nette, et reste *claire* pendant quelques minutes, sans présenter en aucun point de taches brunes.

Quelques essayeurs distinguent l'*éclair* du cuivre, analogue, jusqu'à un certain point, à l'éclair qui indique la fin de la coupellation des plombs argentifères. L'éclair de cuivre est l'éclat que présente le bouton métallique au moment où les composés oxydés peu fusibles cessent de se produire à la surface ; cet éclat se ternit un peu par la formation d'une pellicule très-mince d'oxydule de cuivre.

Cet éclair n'indique pas d'une manière bien nette la fin de l'affinage, car il a lieu au moment où les composés oxydés peu fusibles cessent de couvrir entièrement le métal ; en prolongeant un peu l'opération on voit presque toujours se former de nouvelles quantités de ces composés, principalement arséniates et antimoniates, qui apparaissent sous l'aspect de taches brunes sur le bouton de cuivre. On ne doit considérer l'affinage comme terminé qu'à partir du moment où ces taches brunes cessent de se produire. On retire alors la coupelle du moufle, et on la jette dans l'eau dès que le cuivre est entièrement solidifié. En frappant le bouton métallique sur une enclume avec un marteau, on en détache aisément les fragments de la coupelle et la pellicule d'oxydule de cuivre qui le recouvre. On constate ensuite sa malléabilité, ce qui est le moyen le plus simple de vérifier si le cuivre est pur.

On pèse les deux boutons de cuivre affiné ; si leurs poids offrent une trop grande différence, il convient de recommencer toutes les opérations ; lorsque ces poids sont à peu près concordants, on doit prendre le plus fort pour servir à l'évaluation de la teneur du minerai.

Ce poids est beaucoup trop faible, car la perte de cuivre pendant l'affinage est considérable, et de plus très-variable avec le poids du culot de cuivre noir, et avec les conditions dans lesquelles on opère. Bien que le soufre, l'arsenic, l'antimoine et le fer soient plus rapidement oxydables que le cuivre, ce dernier

Digitized by Google

métal se trouvant en proportion dominante, c'est sur lui principalement que se porte l'action oxydante de l'air; les corps étrangers sont oxydés, au moins pour la plus grande partie, par l'oxydule de cuivre, qui est formé à la surface, et qui se dissout dans le cuivre en fusion.

On cherche ordinairement à faciliter l'élimination des corps étrangers, en ajoutant au cuivre noir une certaine quantité de plomb. Ce métal s'oxyde à peu près en même temps que le cuivre; l'oxyde de plomb contribue à l'oxydation des corps étrangers; de plus, l'oxyde de plomb en excès forme avec les arséniates, les sulfates et les antimoniates, des composés fusibles, qui sont absorbés par la coupelle; la surface métallique est constamment dégagée; l'affinage progresse avec plus de régularité. Mais il faut continuer l'oxydation jusqu'à ce que le culot de cuivre ne contienne plus de plomb; la perte de cuivre est encore très-forte.

Admettons que le poids des deux culots de cuivre affiné, obtenus pour le même minerai, ne présentent qu'une faible différence, et désignons par a le poids du culot le plus lourd. On a, pour évaluer la teneur du minerai, deux nombres A, a. Le premier, poids moyen des culots de cuivre noir, est certainement trop fort, lorsque le grillage et la fusion ont été faits avec les soins convenables; le second est beaucoup trop faible, puisque l'affinage a fait perdre du cuivre en éliminant les corps étrangers.

En prenant la moyenne $\frac{A+a}{2}$ entre ces deux nombres, on n'a pour la teneur du minerai qu'une approximation très-douteuse, car la différence $(A-a)$ est généralement très-grande. Dans les usines d'Allemagne, et dans plusieurs laboratoires d'essais, on adopte une formule pour calculer la teneur au moyen de ces deux nombres A, a, et du poids p de plomb qui est ajouté pour faciliter l'affinage. La teneur en cuivre du minerai est égale à ..... $a+\frac{A-a}{10}+\frac{p}{10}$.

Nous ferons observer que le poids a de cuivre affiné dépend non-seulement du degré d'impureté du cuivre noir, mais encore et principalement des soins apportés à l'affinage; la formule donnant approximativement la teneur du minerai, reconnue

Digitized by Google

convenable par un essayeur à la suite d'une longue expérience, est tout à fait inexacte lorsque les essais sont faits par une autre personne. Chaque essayeur doit avoir sa formule particulière.

Modification. — On peut rendre un peu moins difficiles les opérations que nous venons de décrire, en soumettant d'abord à une *fonte crue* le minerai mélangé avec une forte proportion de pyrite de fer. L'essai comprend alors quatre opérations : *fonte crue*, donnant une matte ; *grillage* de la matte ; *fusion* de la matte grillée ; *affinage* du cuivre noir.

Fonte crue. — On mélange aussi intimement que possible 15 grammes du minerai proposé avec 10 grammes de pyrite de fer et avec 25 grammes de borax. On fait chauffer le mélange au creuset brasqué, en portant très-lentement le creuset au rouge très-vif. L'opération donne une matte et une scorie pauvre.

La scorie contient toutes les gangues terreuses du minerai, mais elle ne renferme pas d'oxyde de fer, ou bien elle n'en contient qu'une proportion très-faible.

Dans la matte se trouvent concentrés le fer et le cuivre du minerai, avec une partie seulement de l'arsenic et de l'antimoine ; ces deux corps sont partiellement volatilisés à l'état de sulfures.

L'élimination de l'arsenic est plus facile que celle de l'antimoine ; lorsqu'on passe à la fonte crue un cuivre gris arsenical, on obtient une matte qui renferme à peine quelques centièmes d'arsenic ; si, au contraire, le cuivre gris proposé est antimonial, la matte contient, à quelques centièmes près, tout l'antimoine du minerai.

La fonte pour matte est donc applicable avec avantage seulement aux minerais qui renferment beaucoup d'arsenic ; de plus, elle ne s'applique qu'aux minerais riches, puisque tout le fer et la plus grande partie du soufre de la pyrite passent dans la matte ; la teneur en cuivre de cette matte est, en général, inférieure à celle du minerai.

Grillage. — On pulvérise la matte et on la soumet au grillage, en procédant par périodes alternantes d'oxydation à la température du rouge sombre et de coups de feu réductifs. Comme la matte contient relativement beaucoup moins d'arsenic et d'antimoine que le minerai, on évite plus facilement la formation des arséniates et des antimoniates pendant les périodes oxydantes,

Digitized by Google

tandis que dans les coups de feu réductifs l'expulsion de l'arsenic et de l'antimoine n'offre pas plus de difficultés. La matte grillée et fortement calcinée renferme très-peu d'arséniates et d'antimoniates, mais elle contient toujours plus de sulfates que n'en renfermerait le minerai grillé, si on n'avait pas fait la fonte crue avec addition de pyrite de fer.

Fusion. — On mélange la matte grillée avec 5 ou 6 grammes de charbon, et avec 2 parties de borax et 2 parties de carbonate de soude; on fond le mélange au creuset de terre, en prenant les précautions précédemment indiquées. On obtient un culot de cuivre noir assez impur, contenant plusieurs centièmes d'arsenic et d'antimoine, de soufre et de fer. Comme la matte grillée renferme une proportion considérable d'oxyde de fer, on évite bien difficilement la réduction partielle de cet oxyde; le cuivre obtenu est ordinairement très-ferreux.

Affinage. — L'affinage du cuivre noir est fait avec addition de 10 ou de 15 pour 100 de plomb; il est terminé plus promptement, et avec une perte de cuivre plus faible, que dans le cas où le minerai n'est pas soumis à la fonte pour matte. Le poids du culot de cuivre affiné est cependant encore trop faible, et on est obligé de recourir à une formule de correction pour déterminer approximativement la teneur du minerai.

Oxydation par la vapeur d'eau. — Il est possible d'éviter les difficultés qui résultent de la présence de l'arsenic et de l'antimoine dans le minerai grillé ou dans la matte grillée, et d'obtenir dans la fusion du cuivre assez pur pour que son poids permette de calculer la teneur du minerai. Mais il faut, pour atteindre ce résultat, employer la vapeur d'eau comme agent d'oxydation.

On place dans de grandes nacelles de porcelaine 10 grammes de minerai intimement mélangé avec 5 grammes de pyrite de fer, ou bien la matte pulvérisée provenant de 10 grammes de minerai; dans le cas d'une matte, il est inutile d'ajouter de la pyrite de fer.

On introduit les nacelles dans un grand tube de grès ou de porcelaine, luté avec un mélange de terre réfractaire et de sable quartzeux. On fait passer de la vapeur d'eau et on chauffe progressivement au rouge sombre. Le soufre passe à l'état d'hydrogène sulfuré; l'arsenic et l'antimoine passent à l'état d'acide arsénieux et d'oxyde d'antimoine, qui sont tous deux entraînés par

Digitized by Google

le courant de vapeur, et sont transformés ensuite en sulfures par l'action de l'hydrogène sulfuré ; le fer et le cuivre sont oxydés, et les oxydes restent dans les nacelles.

L'action de la vapeur d'eau est d'abord assez énergique, mais elle devient de plus en plus lente à mesure que l'oxydation fait des progrès. L'expulsion de l'arsenic et de l'antimoine n'est pas encore complète après quatre heures d'opération. On rend les actions plus rapides en chauffant la vapeur avant de la conduire sur les nacelles ; mais l'appareil est alors plus compliqué, et l'expérience est plus difficile à conduire, en sorte que généralement on doit préférer l'emploi de la vapeur non surchauffée.

Dans tous les cas, on interrompt l'expérience lorsque le dégagement d'hydrogène sulfuré n'est plus appréciable à l'aide d'un papier imprégné d'acétate de plomb : il ne reste plus dans le minerai ou dans la matte que 2 à 3 pour 100 d'arsenic et d'antimoine. En fondant cette matière avec du charbon et des réactifs alcalins, on obtient un culot de cuivre assez malléable pour que son poids donne avec assez d'exactitude la teneur du minerai. Il est inutile de le soumettre à l'affinage.

La fusion présente cependant quelques difficultés : la plus grande provient de la proportion considérable d'oxyde de fer que renferme le minerai ou la matte. Cette difficulté n'est pas spéciale au procédé d'essai que nous venons de décrire ; elle se présente dans les essais des minerais pyriteux mélangés de pyrite de fer, des mattes produites par la fonte crue des minerais pauvres, des scories, des minerais complexes, etc.

MÉTHODE D'ESSAI ADOPTÉE EN ANGLETERRE.

Les usines à cuivre d'Angleterre traitent des minerais très-divers, exploités en Angleterre ou à l'étranger : ces minerais sont vendus par lots aux enchères ; la valeur que les minerais peuvent avoir pour les différentes usines est déterminée par des essais faits par la voie sèche.

Le traitement métallurgique est à peu près le même dans toutes les usines ; il comprend un très-grand nombre d'opérations qui sont faites dans des fours à réverbère, et dont la succession est telle que les fondeurs puissent apporter aisément les modifications que rend nécessaires la variation des minerais traités.

Le procédé adopté pour les essais des minerais est pour ainsi

Digitized by Google

dire la reproduction en petit de la méthode métallurgique ; il permet aux essayeurs d'apprécier fort exactement les difficultés plus ou moins grandes que chaque minerai apportera dans le traitement, l'influence que ce minerai exercera sur la qualité du cuivre fabriqué.

Le poids du culot de cuivre obtenu dans l'essai ne détermine pas seul la valeur du minerai ; mais il sert principalement de base aux transactions commerciales. Un lot de minerai rendant à l'essai *a* pour 100 de cuivre, les agents des différentes usines calculent le prix qu'ils peuvent offrir pour le cuivre, d'après la nature du minerai, d'après les indications fournies par l'essai, d'après l'état des approvisionnements de minerais dans les usines, etc. La valeur de la tonne de minerai se trouve alors fixée par le rendement *a* pour 100, obtenu à l'essai.

On n'aurait certainement pas des indications aussi utiles en déterminant par voie humide la teneur des minerais ; c'est là la raison véritable de l'exclusion de la voie humide, car on pourrait très-facilement organiser des laboratoires dans lesquels le dosage du cuivre à l'état de sulfure pourrait être fait tout aussi rapidement que les essais par la voie sèche.

Description de la méthode.

Minerai pyriteux. — Nous décrirons le procédé d'essai en prenant comme exemple un minerai pyriteux, mélangé de pyrite de fer, d'un peu de pyrite arsenicale, à gangue quartzeuse ; nous indiquerons ensuite les modifications qu'il convient d'apporter aux opérations pour les minerais oxydés, pour les minerais blendeux, pour les cuivres gris, etc. — Nous supposons la prise d'essai faite avec les soins convenables, et privée d'eau hygrométrique par dessiccation à 100 degrés.

Creusets. — Fourneau. — Toutes les opérations sont faites dans des creusets de terre réfractaire, très-fortement cuits, à texture un peu rugueuse : leur forme est plus évasée que celle des creusets ordinairement employés en Allemagne et en France ; cette forme permet de les employer pour les grillages et pour les fusions. Le fourneau, dans lequel on brûle toujours du coke, a une disposition analogue à celle des fours à essais de fer : l'air n'arrive au cendrier que par un canal d'une faible section ; le four peut être fermé à volonté par deux grandes briques, entourées de cadres en fer.

Digitized by Google

Opérations. — Pour le minerai pyriteux, que nous prenons comme exemple, la série des opérations est la suivante : 1° *grillage incomplet* du minerai ; 2° *fonte pour matte* du minerai grillé ; 3° *grillage de la matte ;* 4° *fonte pour cuivre noir* de la matte grillée ; 5° *purification* du cuivre noir ; 6° traitement de toutes les scories ou crasses qui peuvent contenir du cuivre.

1° Grillage. On opère sur 25kr,90 de minerai desséché à 100 degrés et pulvérisé. Le minerai est placé dans un creuset, et celui-ci est posé sur le coke, à une faible profondeur au-dessous du rampant. Le fourneau a généralement servi à d'autres opérations : dans le cas contraire, il faut le chauffer au rouge, laisser un peu tomber le feu, et mettre du coke froid sur le coke en ignition qui garnit le fond du fourneau. L'orifice supérieur reste ouvert pendant toute la durée du grillage, le tirage de la cheminée appelle principalement l'air extérieur dans le rampant ; le coke froid s'allume avec lenteur, et le creuset n'est porté que très-progressivement au rouge sombre.

On conduit de front le grillage de dix minerais : les creusets sont numérotés avec de l'oxyde de fer. Dans chacun d'eux plonge une tige de fer dont l'extrémité supérieure est appuyée contre la cheminée.

L'oxydation commence un peu avant que le minerai soit porté au rouge sombre ; de temps en temps on remue la matière avec la tige de fer, afin de renouveler les surfaces, et de prévenir l'agglomération : on retire le creuset dès que l'oxydation paraît être suffisamment avancée, quelquefois au bout de huit ou dix minutes, d'autres fois après une demi-heure. On ne peut poser aucune règle générale pour la durée du grillage. Elle dépend principalement de la *pureté* du minerai, et de la proportion de pyrite de fer qu'il renferme. Il faut prolonger le grillage pour les minerais qui contiennent beaucoup de pyrite de fer, et surtout pour ceux qui renferment une proportion un peu notable de pyrite arsenicale.

Le grillage se fait à une basse température, et n'est pas terminé par un coup de feu ; le minerai grillé contient donc : des sulfures non oxydés ; des oxydes ; une petite proportion d'arséniates et beaucoup de sulfates ; la gangue quartzeuse reste à peu près inerte pendant toute l'opération.

Nous ferons observer que, d'après les dispositions adoptées,

Digitized by Google

l'air n'arrive pas sur le minerai avec la même facilité que lorsqu'on exécute le grillage sous un moufle ; une grande partie du soufre et de l'arsenic doivent se volatiliser à l'état d'acide sulfureux et d'acide arsénieux.

Lorsque le creuset est refroidi, on y introduit des volumes égaux de borax, de spath fluor, et de chaux éteinte. Ces matières sont mesurées dans une cuiller, qui tient environ 18 centimètres cubes de chacune d'elles : on peut admettre que, pour le minerai grillé, provenant de 25gr,90 de minerai sec, on ajoute 25 grammes de borax, 25 grammes de spath fluor, et de 18 à 19 grammes de chaux éteinte en poudre. On mélange à peu près intimement les matières avec un couteau ; on ajoute à la surface une couche peu épaisse de sel marin pulvérisé. 2° Fonte pour matte.

Le fourneau doit avoir été assez fortement chauffé avant qu'on commence la fusion ; on recouvre le coke en ignition d'une couche de coke noir ; on place le creuset sur le coke, en l'enfonçant jusqu'à la moitié de sa hauteur, et en l'appuyant contre le paroi du four. (On ne doit pas chercher à chauffer à la fois plus de quatre creusets, et il est assez facile de les placer de telle manière qu'ils ne courent pas le risque de se renverser pendant l'opération).

On ferme le fourneau avec les deux briques ; le tirage devient promptement très-actif; les matières contenues dans le creuset entrent en pleine fusion en moins d'un quart d'heure.

Après ce temps, on écarte une des briques, on observe si les matières sont bien fondues et si elles ne donnent pas de petites *flammes bleues*.

Lorsqu'il ne se produit pas de flammes bleues et lorsque la fusion est parfaite, on ajoute quelques grammes du mélange des fondants, borax, spath fluor, chaux en poudre, sel desséché ; on remet la brique en place pendant cinq minutes environ ; la fusion est alors bien tranquille, on retire le creuset du fourneau, et on coule les matières dans une lingotière en fonte.

La solidification se fait très-promptement ; on renverse la lingotière sur une plaque de fonte ; on plonge pendant très-peu de temps la scorie et la matte dans l'eau froide ; puis on détache la matte en la frappant avec précaution avec un petit marteau. On écrase la scorie, qui renferme assez fréquemment quelques grenailles de matte : on réunit ces grenailles au culot principal. On

Digitized by Google

doit considérer comme manqué tout essai dans lequel les grenailles sont trop nombreuses, car on doit toujours craindre de ne pas pouvoir les séparer toutes de la scorie.

Lorsqu'on aperçoit des flammes bleues sortant des matières en fusion, on est certain que la scorie contient du cuivre ; on met alors dans le creuset un mélange de 8 à 10 grammes de soufre avec 8 à 10 grammes de tartre ; on remet la brique en place pendant quatre ou cinq minutes ; on renouvelle l'addition du mélange sulfurant si, après ce temps, on distingue encore des flammes bleues. Lorsque ces flammes ne se produisent plus, on termine la fusion comme nous venons de l'indiquer.

Réactions. — Nous insisterons un peu sur les actions chimiques qui ont lieu dans cette opération. Le minerai grillé contient : oxydes de fer et de cuivre ; sulfates et arséniates de ces deux oxydes ; des sulfures et arséniures de cuivre et de fer ; la gangue quartzeuse : on lui a mélangé de la chaux, du borax et du spath fluor ; on a mis, au-dessus du mélange, une couche de chlorure de sodium. La fusion a lieu sur un feu de coke, et par conséquent dans une atmosphère réductrice.

L'action des gaz réducteurs est faible ; elle amène seulement à l'état de protoxyde une partie du peroxyde de fer du minerai grillé.

Le borax et le spath fluor se comportent principalement comme fondants.

La chaux décompose en grande partie les arséniates et à peu près complétement les sulfates, en isolant les oxydes métalliques, et en produisant de l'arséniate et du sulfate de chaux.

L'oxyde de cuivre *libre* est réduit par le sulfure et par l'arséniure de fer, avec production de sulfure et d'arséniure de cuivre ; il y a en même temps réaction entre le sulfure et l'oxyde de cuivre, ce qui donne une certaine quantité de cuivre métallique.

L'oxyde de cuivre combiné avec l'acide sulfurique et avec l'acide arsénique est réduit plus lentement que l'oxyde libre ; sa transformation en sulfure ne peut être produite que par le sulfure de fer.

Le quartz passe en totalité à l'état de silicates.

Ces diverses actions ont lieu un peu au-dessus du rouge sombre, c'est-à-dire lorsque les matières contenues dans le creuset sont encore à l'état pâteux, et avant que le chlorure de sodium

Digitized by Google

ait pu se mélanger intimement avec ces matières. Lorsqu'il y a mélange à peu près intime du chlorure de sodium, ce composé produit la décomposition des sulfates, des silicates et des arséniates métalliques, avec formation de chlorures volatils.

D'après cela, lorsque le minerai grillé renferme une proportion suffisamment grande de sulfure de fer, tout l'oxyde de cuivre est amené à l'état de sulfure avant la fusion parfaite des matières. La matte contient tout le cuivre, une partie de fer, et seulement une partie de l'arsenic du minerai grillé. La scorie ne renferme pas d'oxyde de cuivre au moment où peut commencer l'action du chlorure de sodium ; la matière en fusion abandonne, par volatilisation, seulement du chlorure de fer, qui ne donne pas à la flamme une coloration appréciable.

Au contraire, lorsque le sulfure de fer n'est pas en proportion suffisante, la scorie bien fondue, contenant le chlorure de sodium, renferme de l'oxyde ou de l'oxydule de cuivre ; l'action du chlorure de sodium sur les composés salins formés par l'oxyde donne lieu à du chlorure de cuivre, qui colore la flamme en bleu verdâtre. L'apparition des flammes bleues, lorsqu'on découvre le fourneau, est donc une preuve de la présence du cuivre dans la scorie. On appauvrit les scories en ajoutant un mélange de soufre et de tartre : c'est-à-dire un réductif sulfurant ; il se forme des sulfures de fer et de cuivre, et la scorie est bientôt appauvrie.

On ne considère pas l'essai comme manqué lorsqu'on a constaté les flammes bleues, et cependant, ces flammes démontrent qu'il y a perte de cuivre. La perte est faible, sans être tout à fait négligeable ; elle est compensée par la *pureté* plus grande de la matte obtenue. La matte contient notablement moins d'arsenic que si on avait poussé le grillage moins loin, ce qui aurait permis d'effectuer la fonte sans addition de soufre et de tartre. En effet, en poussant plus loin le grillage, on expulse un peu plus d'arsenic : le minerai grillé contient presque tout l'arsenic à l'état d'arséniates ; l'acide arsénique passe en majeure partie dans la scorie pendant la première partie de la fonte, et il n'est pas sensiblement décomposé par l'addition de tartre et de soufre.

De là résulte que, pour un minerai pyriteux, contenant une proportion un peu forte de pyrite arsenicale, il y a un grand intérêt à oxyder complétement les métaux par un grillage prolongé,

Digitized by Google

et à ajouter ensuite pendant la fusion, soit de la pyrite de fer exempte d'arsenic, soit un mélange de crème de tartre et de soufre, en proportion suffisante pour qu'il puisse se former la quantité de sulfure de fer qui est nécessaire à l'appauvrissement de la scorie.

Avant de continuer les opérations sur la matte, il importe de reconnaître, à son aspect, si elle est assez riche pour donner, après grillage complet, du cuivre noir exempt de fer. D'après la longue expérience des essayeurs anglais, la matte doit contenir de 40 à 50 pour 100 de cuivre (pour l'exemple que nous avons choisi d'un minerai pyriteux); elle est brillante et d'un jaune de bronze. Les mattes trop chargées de fer sont à peu près de la même couleur, mais elles n'ont pas d'éclat: elles sont ternes. On obtient une matte trop pauvre lorsque le grillage n'a pas été suffisamment prolongé; on doit, en recommançant le grillage, pousser plus loin l'oxydation.

3° Grillage de la matte.

La matte est pulvérisée dans un mortier de bronze; on évite l'adhérence de la matière au pilon et aux parois du mortier en ajoutant un petit fragment de coke. On introduit la matte pulvérisée dans un creuset, et on conduit le grillage à peu près comme nous l'avons dit pour la première opération. On peut élever la température un peu plus rapidement, parce que la matte a moins de tendance que le minerai à l'agglomération ; on cherche à obtenir l'oxydation complète des métaux, du soufre et de l'arsenic, et on termine le grillage au rouge. L'opération dure environ une demi-heure; on peut placer dix creusets dans le four.

Le coke qui a été mis dans le mortier pour la pulvérisation exerce une influence notable sur le grillage: il absorbe, en brûlant, une partie de l'oxygène qui vient au contact de la matte, il contribue à limiter la production des acides arsénique et sulfurique. Le soufre et l'arsenic sont volatilisés en grande partie à l'état d'acide sulfureux et d'acide arsénieux; la matte grillée ne renferme qu'une faible proportion de sulfates et d'arséniates; elle contient principalement des oxydes de fer et de cuivre.

Le grillage ne cause aucune perte de cuivre, au moins lorsqu'on a pris les soins convenables pour séparer complétement la scorie de la matte avant la pulvérisation. Au contraire, lorsqu'on soumet au grillage la matte contenant un peu de scorie, il y a perte de cuivre par volatilisation, et cette perte est indiquée par des

Digitized by Google

flammes d'un bleu verdâtre, qui diffèrent notablement de celles qui sont produites par la combustion du soufre.

La perte est due à l'action du chlorure de sodium, que renferme la scorie, sur le sulfate et sur l'arséniate de cuivre produits par l'oxydation ; il en résulte du chlorure de cuivre qui se volatilise. L'essayeur doit donc noter avec soin l'apparition des flammes bleues ; c'est là une des nombreuses observations qui lui permettent d'estimer approximativement les pertes faites pendant l'essai, et d'évaluer avec sûreté, d'après sa longue expérience, la valeur commerciale du minerai.

4° Fonte pour cuivre noir.

Lorsque l'oxydation est terminée, on retire le creuset du feu ; on le laisse se refroidir au contact de l'air ; on met dans le creuset du nitre, du borax, du charbon pulvérisé, du sel desséché et du tartre. Ces diverses matières sont mesurées au volume ; on les prend à la cuiller dans les flacons qui les contiennent ; on peut évaluer leurs poids ainsi qu'il suit :

Nitre, environ un quart de la cuiller, soit...	4 à 5 grammes.
Borax, la moitié de la cuiller.....	10 à 12
Charbon, le huitième de la cuiller.....	1 à 2
Sel desséché, une cuiller entière.....	25 à 30
Tartre, deux cuillers.....	40

On mélange les matières dans le creuset avec un couteau ; on recouvre le mélange d'une couche un peu épaisse de sel marin non desséché.

Le fourneau doit être fortement chauffé, et rempli de coke incandescent. On place le creuset dans le coke, en l'appuyant contre l'une des parois (on peut conduire à la fois quatre essais, comme dans la fonte pour matte) ; on met les deux briques en place ; le tirage devient immédiatement très-actif ; la fusion des matières contenues dans le creuset se fait très-promptement, et presque toujours avec un boursouflement assez fort. On écarte de temps en temps l'une des briques, on met dans le creuset une petite quantité de sel, lorsque l'ébullition trop vive fait monter les matières jusqu'aux bords du creuset.

La fusion est parfaite dix minutes environ après le commencement de l'opération ; on met dans le creuset un peu de *flux blanc*, afin de donner aux scories une plus grande fluidité ; on fait encore chauffer pendant quelques minutes ; on retire le creu-

Digitized by Google

set du feu, et on coule les matières dans un moule en fonte, dont les parois ont été très-légèrement graissées. Le même creuset devant servir aux opérations suivantes, on le remet au feu, afin de le porter promptement au rouge vif.

On fait tomber la scorie et le culot de cuivre du moule sur une plaque de fonte; on plonge pendant quelques minutes le culot dans l'eau froide; on en détache la scorie adhérente en le frappant avec un marteau. On conserve les scories qui contiennent du cuivre, et qui doivent être fondues dans une autre opération.

Réactions. — Il est très-intéressant de se rendre un compte exact des réactions qui ont lieu dans cette fusion rapide, et principalement de l'emploi du nitre avec des réactifs réducteurs comme le charbon et le tartre.

L'utilité du nitre est constatée par la pratique des essais, et ne peut être expliquée que d'une seule manière. Le nitre est certainement décomposé en grande partie par le charbon et par le tartre, avec production de carbonate de potasse; mais il agit en même temps comme oxydant sur les sulfures et sur les arséniures qui ont échappé à l'action de l'air pendant le grillage, il prévient ainsi la formation d'une matte dans le cas d'un grillage imparfait. Il agit également comme oxydant sur les sulfures et sur les arséniures qui prennent naissance pendant la fusion par l'action du charbon sur les sulfates et les arséniates, ce qui permet d'obtenir un cuivre noir plus pur que celui qu'on retirerait en n'employant que des fondants réducteurs.

Pour que ces actions utiles puissent avoir lieu, en présence de la décomposition du nitre par le charbon et par le tartre, il faut que le nitre soit employé en grand excès; aussi emploie-t-on jusqu'à 5 grammes de nitre dans la fonte pour cuivre noir. Cette proportion doit varier avec la composition de la matte obtenue dans la seconde opération, et avec les soins qui ont été pris dans le grillage de cette matte, pour obtenir l'oxydation complète, pour éviter la formation, ou pour produire la décomposition par la chaleur des sulfates et des arséniates.

De plus, la présence d'une certaine proportion de nitre est utile, même dans le cas d'une matte parfaitement grillée, ne contenant que des quantités négligeables de sulfates et d'arséniates; l'action réductrice du charbon sur l'oxyde de fer produit du fer métallique, qui ne tombe que très-lentement au fond du creuset;

Digitized by Google

il est réoxydé partiellement par le nitre. En résumé, le nitre sert à la purification du cuivre qui se réunit en culot au fond du creuset.

L'action du charbon, réducteur énergique, s'exerce en partie sur le nitre, en grande partie sur les oxydes métalliques et sur leurs composés ; il amène le peroxyde de fer à l'état de protoxyde, et même partiellement à l'état métallique ; l'oxyde de cuivre est réduit presque complétement. Le charbon agit également sur les sulfates et sur les arséniates, mais dans des limites assez restreintes, et son action est contrebalancée, ainsi que nous venons de l'expliquer, par celle du nitre.

Le tartre se comporte comme réducteur plus lent, mais tout aussi énergique que le charbon ; son action s'exerce principalement lorsque les matières, en fusion plus ou moins pâteuse, ne tiennent plus en mélange intime le charbon qui a été mélangé avec la matte grillée. On peut admettre que la réduction des oxydes métalliques est commencée par le charbon et terminée par le tartre. Ce réactif fournit d'ailleurs, comme produit de sa décomposition, du carbonate de potasse, lequel est un fondant très-utile.

Le borax et le chlorure de sodium desséché ont pour principale action de donner une fluidité suffisante à la scorie très-chargée d'oxyde de fer.

Le chlorure alcalin occasionne une perte assez faible de cuivre; les sulfates et les arséniates métalliques sont en grande partie décomposés par le carbonate de potasse provenant du tartre ; cependant les matières en fusion contiennent encore un peu de sulfates et d'arséniates métalliques au moment où la température devient assez élevée pour qu'il y ait double décomposition entre ces sels et le chlorure de sodium ; il doit y avoir volatilisation de chlorure de fer et de chlorure de cuivre.

Il faut observer que les arséniates métalliques résistent bien mieux que les sulfates aux actions du charbon et du carbonate alcalin ; c'est donc principalement sur les arséniates que s'exerce l'action du chlorure de sodium. La perte de cuivre par volatilisation est donc d'autant plus grande que la matte contient plus d'arsenic. Cette perte ne doit cependant pas être considérée comme étant à peu près proportionnelle à la quantité de pyrite arsenicale que renferme le minerai proposé, puisqu'elle dépend en partie de la conduite de diverses opérations.

Digitized by Google

On peut seulement admettre que dans les essais de deux minerais pyriteux, qui contiennent des proportions différentes de pyrite arsenicale, la perte sera plus forte dans l'essai du minerai qui renferme le plus d'arsenic.

Bien que la scorie obtenue dans cette opération doive être refondue, on cherche à laisser le moins possible de cuivre dans cette scorie; les fondants mélangés avec la matte grillée doivent avoir une grande énergie réductrice, malgré la présence du nitre. On ne parvient à éviter la réduction à l'état métallique d'une notable quantité d'oxyde de fer qu'à la condition expresse que la matte ne contienne pas trop de fer. C'est pour ce motif qu'on s'astreint à obtenir, dans la seconde opération (fonte pour matte du minerai grillé), une matte dont la teneur en cuivre dépasse 40 pour 100, et qui ne contienne pas plus de 18 à 20 pour 100 de fer.

Lorsque l'essai a été bien conduit, le cuivre noir, donné par la quatrième opération, contient seulement quelques centièmes de fer, de soufre et d'arsenic.

5° Purification du cuivre noir.

La purification du cuivre noir est faite en deux opérations : dans la première, on fait agir seulement un flux faiblement oxydant à la surface du métal en fusion; dans la seconde, on fait intervenir l'action oxydante de l'air.

Première opération. — Le creuset qui a servi à la fonte pour cuivre noir étant porté au rouge vif, on y projette le culot de cuivre noir avec 25 grammes environ de flux blanc, et avec 60 grammes de chlorure de sodium desséché; on ferme le four par les deux briques; les matières entrent promptement en fusion, on ne laisse le creuset dans le fourneau que pendant cinq ou six minutes.

On retire le creuset, et on coule les matières dans une lingotière, en cherchant à séparer le culot métallique des dernières scories, qui sont un peu pâteuses.

On plonge pendant quelques instants le culot dans l'eau froide; on en détache ensuite les scories adhérentes, en le frappant doucement sur la tranche avec un marteau. Les scories doivent être réunies à celles qui ont été données par la fonte pour cuivre noir.

On essaye au marteau la malléabilité du culot de cuivre; lorsque le métal paraît trop impur, on recommence la fusion avec les mêmes flux.

Digitized by Google

Seconde opération. — Le creuset est préalablement chauffé au rouge vif; on y introduit le culot de cuivre, qui entre promptement en fusion, et s'oxyde au contact de l'air. On laisse l'oxydation progresser pendant quelques minutes seulement, jusqu'au moment où le bouton métallique devient terne au centre, les bords conservant encore de l'éclat.

On verse alors dans le creuset un mélange de 15 grammes de flux blanc, et de 30 grammes environ de chlorure de sodium desséché. On active le tirage en fermant en partie l'orifice du fourneau; au bout de cinq à six minutes, on retire le creuset et on fait la coulée.

On nettoie le culot de cuivre en le frappant avec un marteau; on réunit les scories aux précédentes. On essaye au marteau la malléabilité du culot de cuivre; elle est ordinairement assez grande pour qu'on puisse admettre que le culot est du cuivre pur; dans le cas contraire, il faut encore une fois répéter la seconde partie de la purification.

Réactions. — Les actions chimiques sont un peu différentes dans les deux opérations.

Dans la première, la fusion du métal se fait à l'abri du contact de l'air; les composés formés par le soufre et l'arsenic avec les métaux se portent en partie à la surface du cuivre et sont oxydés par le flux blanc; il se forme des sulfates et des arséniates qui sont décomposés presque de suite par le carbonate alcalin et par le chlorure de sodium. L'action du chlorure s'exerce principalement sur les arséniates qui ne sont pas entièrement décomposés par le carbonate de potasse; l'action du chlorure sur les sulfates métalliques est à peu près nulle en présence du carbonate de potasse. L'action purifiante est nécessairement peu énergique, puisque la fusion n'est prolongée que pendant un petit nombre de minutes. L'opération donne lieu à une perte de cuivre par volatilisation du chlorure; la perte est plus forte lorsque le cuivre noir contient plus d'arsenic, car la formation des chlorures métalliques résulte principalement de la production des arséniates, et de leur décomposition par le chlorure de sodium.

Dans la seconde opération, le cuivre est fondu au contact de l'air; il se produit de l'oxydule de cuivre, qui se dissout dans le métal en fusion et détermine l'oxydation du soufre, du fer, de l'arsenic. Les composés oxydés, ainsi produits dans l'intérieur

Digitized by Google

de la masse métallique, viennent à la surface et la recouvrent vers le centre d'une pellicule terne et brune. C'est à ce moment que les flux sont ajoutés; à l'oxydation par l'oxygène de l'air succèdent alors les réactions que nous avons exposées pour la première partie de la purification.

Il est essentiel de ne pas prolonger l'action oxydante de l'air; elle donnerait lieu à de l'oxydule de cuivre, qui resterait en partie dans le culot et qui passerait en partie dans la scorie; le poids du culot serait alors trop faible. Si, au contraire, l'oxydation n'est pas suffisamment prolongée, le culot n'est pas entièrement purifié; il faut le soumettre à une nouvelle oxydation, qui fait perdre du cuivre.

Nous ferons encore observer que, dans la fusion rapide avec le flux blanc et avec le chlorure de sodium, il se forme du chlorure de cuivre, principalement lorsque le métal qu'on cherche à purifier contient de l'arsenic.

6° Fonte des scories. On réunit les scories contenant du cuivre obtenues dans la fonte pour cuivre noir et dans la purification; on les introduit dans le creuset qui a servi aux dernières opérations, et qu'on a laissé se refroidir; on ajoute environ 25 grammes de tartre; on enfonce le creuset dans le coke en ignition; on ferme le fourneau par les deux briques. La fusion a lieu très-rapidement, et toutes les réactions sont terminées en un quart d'heure. On retire le creuset du feu; on coule les matières dans une lingotière en fonte.

On obtient une scorie bien fondue, pauvre en cuivre, et une grenaille de cuivre. On essaye la grenaille au marteau : si le cuivre est malléable, on le considère comme suffisamment pur; dans le cas contraire, on procède à sa purification, en opérant comme sur le culot principal. Le cuivre qui passe dans les scories est alors perdu.

On pèse ensemble le culot principal et la grenaille de cuivre pur retirée des scories, et on calcule, d'après le poids, la teneur (*a* pour 100) du minerai.

Réactions. — Les scories contiennent des oxydes de cuivre et de fer, et des sels alcalins, principalement carbonates, borates, chlorures, et une proportion variable de sulfates et d'arséniates alcalins; on les fond avec du tartre, qui agit comme réductif assez énergique.

L'oxyde de cuivre est presque entièrement réduit; il y a cer-

Digitized by Google

tainement aussi réduction partielle de l'oxyde de fer; mais il y a peu d'affinité entre les deux métaux, et le fer métallique reste disséminé dans la scorie.

L'action réductrice du tartre sur les sulfates et sur les arséniates alcalins est faible; cependant, lorsque ces composés existent dans la scorie en proportion un peu notable, il se forme une certaine quantité de sulfures et d'arséniures; la grenaille de cuivre contient alors un peu de soufre, d'arsenic et de fer. La proportion des sulfates dans les scories est très-faible lorsque les opérations ont été bien conduites; il est donc très-rare que la grenaille de cuivre contienne du soufre; au contraire, les scories contiennent des arséniates toutes les fois que le minerai soumis à l'essai renferme une quantité un peu grande de pyrite arsenicale.

La grenaille retirée des scories contenant un peu d'arsenic et de fer, il devient nécessaire de la purifier, ce qui fait perdre une petite quantité de cuivre.

Observation. — D'après les explications précédentes, l'essai d'un minerai pur, ne contenant que des traces de pyrite arsenicale, donne un poids de cuivre (culot principal et grenaille) qui se rapproche beaucoup de la teneur réelle du minerai. Lorsque le minerai contient de la pyrite arsenicale, on perd un peu de cuivre dans la fonte pour cuivre noir, dans la purification, dans le traitement des scories; le poids de cuivre obtenu est trop faible, et, en général, la perte de cuivre est d'autant plus forte que le minerai renferme plus de pyrite arsenicale.

Dans tous les cas, la perte de cuivre, faible ou notable suivant la pureté du minerai, est à peu près indépendante de la teneur en cuivre, en sorte que cette perte, ou bien la différence entre le cuivre obtenu et le cuivre réellement contenu est une fraction de la teneur beaucoup plus grande pour un minerai pauvre que pour un minerai riche.

La présence de l'arsenic est indiquée à l'essayeur par la difficulté que présente la purification du cuivre. De plus, la perte de cuivre faite dans les diverses opérations, variable dans certaines limites avec la proportion de l'arsenic, permet de tenir compte de l'influence très-fâcheuse que la pyrite arsenicale exerce dans le traitement métallurgique. Les essayeurs, qui fixent d'après les essais la valeur commerciale des minerais pour les usines, doivent avoir une bien grande habileté pratique pour évaluer

Digitized by Google

sûrement l'étendue de la perte à l'essai et les difficultés que l'arsenic apportera au traitement.

Minerais contenant de la blende. — Les minerais pyriteux et blendeux sont encore plus difficiles à traiter que les minerais renfermant un peu de pyrite arsenicale. Nous citerons deux exemples de l'essai de ces minerais.

Premier exemple.

Considérons en premier lieu un minerai pyriteux à gangue de quartz, ne contenant pas de pyrite arsenicale, renfermant une assez forte proportion de blende. L'examen minéralogique du minerai fait, en général, reconnaître très-facilement la présence de la blende. Du reste, lorsque par inattention on cherche à conduire l'essai d'un minerai blendeux comme celui d'un minerai pyriteux, on est arrêté dès la seconde opération; la matte contient une forte proportion de sulfure de zinc et n'acquiert pas la fluidité suffisante pour se séparer nettement de la scorie; il faut recommencer les opérations.

On doit chercher, pour l'essai d'un pareil minerai, à faire passer autant que possible le zinc dans la scorie, au double point de vue de la fluidité de la matte et de la facilité de produire dans les opérations ultérieures l'expulsion du zinc qui a passé dans la matte. A la suite d'une longue expérience, on a adopté les précautions suivantes dans les six opérations successives de l'essai :

Première opération. — Grillage. — On pousse aussi loin que possible le grillage du minerai, afin d'obtenir l'oxydation complète du sulfure de zinc; le minerai grillé renferme très-peu de sulfures non oxydés : il contient beaucoup de sulfates de cuivre et de zinc.

Seconde opération. — Fonte pour matte. — On fond le minerai grillé avec les flux ordinaires : borax, spath-fluor, chaux éteinte en poudre, en recouvrant les matières d'une couche de sel marin non desséché. On ajoute ensuite, à deux ou trois reprises, lorsque la fusion est devenue tranquille, un mélange de soufre et de tartre. On obtient ainsi une scorie pauvre, retenant une grande partie de l'oxyde de zinc, et une matte riche en cuivre, relativement peu chargée de sulfure de zinc.

Les réactions qui conduisent à ces résultats sont relativement assez simples. Dans la première période de la fusion, c'est-à-dire avant l'addition du flux réducteur et sulfurant, les sulfates sont

Digitized by Google

presque entièrement décomposés par la chaux ; les sulfures agissent sur les oxydes ; il se produit une très-petite quantité de matte ; la majeure partie des oxydes passe dans la scorie. Le chlorure de sodium, qui se mélange intimement avec les matières seulement vers la fin de la fusion, n'exerce qu'une action très-faible, car les sulfates métalliques sont déjà presque complétement décomposés par la chaux ; il ne se produit par conséquent qu'une proportion presque négligeable de chlorure de cuivre : la perte de métal pendant la fusion est très-faible.

Dans la seconde période de l'opération, le soufre qui est ajouté à diverses reprises, mélangé avec du tartre, est volatilisé pour la plus grande partie ; il ne peut exercer qu'une action sulfurante assez faible, tandis que le tartre agit assez énergiquement comme réductif, et ramène à l'état métallique une partie des oxydes de cuivre, de zinc et de fer. Le soufre doit se trouver, dans le mélange de tartre et de soufre, en proportion suffisante pour faire passer à l'état de sulfures les métaux qui sont réduits par le tartre. L'appauvrissement de la scorie est ensuite rendu promptement complet par les actions que les sulfures de zinc et de fer exercent sur l'oxyde de cuivre.

Il est donc possible d'obtenir une scorie très-pauvre en cuivre, retenant encore la majeure partie des oxydes de fer et de zinc, et par conséquent une matte assez riche en cuivre, ne retenant pas une forte proportion de sulfures de fer et de zinc.

Les réactions sont délicates, et il faut que les essayeurs aient une bien grande habileté pour produire ainsi l'appauvrissement définitif de la scorie par les réactions des sulfures de fer et de zinc sur l'oxyde de cuivre.

Troisième opération. — Grillage de la matte. — La matte est grillée aussi complétement que possible, à une température progressivement élevée jusqu'au rouge ; les sulfates des oxydes métalliques, qui se forment dans le commencement de l'opération, sont décomposés seulement en partie vers la fin du grillage ; la matte grillée contient une certaine quantité de sulfates de fer et de cuivre, et une proportion plus forte de sulfate de zinc.

Quatrième opération. — Fonte pour cuivre noir. — La matte grillée est fondue rapidement avec les mêmes réactifs qui servent pour les minerais pyriteux ne renfermant pas de blende : l'opération est conduite de la même manière. Les oxydes métalliques

Digitized by Google

sont réduits presque complétement par le charbon et par le tartre; une partie du fer et du zinc sont réoxydés par le nitre; il en est de même des sulfures qui se produisent dans le cours de la fusion par l'action du charbon et du tartre. Le cuivre noir obtenu ne renferme que très-peu de soufre, de fer et de zinc. La scorie est un peu riche en cuivre; elle contient la majeure partie des oxydes de fer et de zinc de la matte grillée.

Les sulfates métalliques étant réduits par le charbon et par le tartre, ou décomposés par les carbonates alcalins, il ne peut se produire que très-peu de chlorures métalliques; la perte de cuivre par volatilisation du chlorure n'est pas très-grande : elle est certainement moindre que celle qui a lieu dans la fonte pour cuivre noir, dans l'essai d'un minerai pyriteux contenant de la pyrite arsenicale.

La matte grillée contient des sulfates, principalement du sulfate de zinc; il est presque impossible de conduire la fusion de telle manière que l'action oxydante du nitre contrebalance à peu près exactement la formation des sulfures provenant de la réduction des sulfates. Les essayeurs anglais cherchent à obtenir du cuivre noir assez pur, ce qui a comme conséquence inévitable la richesse en cuivre de la scorie : ils obtiennent par conséquent un culot de cuivre noir, d'un poids *faible* comparativement à celui que donnerait l'essai d'un minerai pyriteux de même teneur, ne renfermant pas de blende.

Cinquième opération. — Purification. — La purification du cuivre noir est faite en deux périodes : dans la première, on fond rapidement le cuivre avec un mélange de flux blanc et de sel desséché; dans la seconde, on fond le culot de cuivre au contact de l'air, et on ajoute le flux blanc et le sel desséché, lorsque le culot de cuivre est terne au centre et brillant sur les bords.

Les réactions sont simples :

Dans la première période, les corps étrangers, soufre, zinc et fer, qui viennent en partie seulement à la surface du cuivre, sont oxydés par le flux blanc, en même temps qu'une certaine quantité de cuivre;

Dans la seconde période, l'oxydation des corps étrangers est produite par l'oxydule de cuivre, qui se dissout dans le métal en fusion; les oxydes sont absorbés par la scorie.

Il ne se peut produire, dans ces deux périodes, que très-peu

Digitized by Google

de sulfate de cuivre, et par conséquent la perte de cuivre par volatilisation du chlorure est elle-même très-faible. Les scories sont un peu riches en cuivre ; elles contiennent des oxydes de zinc et de fer.

Sixième opération. — Traitement des scories. — On fond avec du tartre les scories qui renferment du cuivre ; on obtient une grenaille de cuivre noir et des scories pauvres, ou bien une grenaille de cuivre à peu près pur et des scories assez riches. Le résultat est le même dans les deux cas ; il faut, en effet, soumettre la grenaille de cuivre noir à la purification, ce qui fait perdre autant de cuivre que si on avait obtenu d'abord du cuivre à peu près pur.

La difficulté du traitement des scories provient principalement de la forte proportion de sulfates que contiennent les scories de la fonte pour cuivre noir. Si, dans la fusion, on emploie le tartre en quantité suffisante pour que l'oxyde de cuivre soit presque entièrement réduit, les sulfates sont partiellement décomposés. Il se forme des sulfures métalliques qui se réunissent à la grenaille : on obtient donc du cuivre noir, contenant du soufre, du fer, du zinc ; il faut le purifier. On n'évite la décomposition des sulfates qu'en modérant l'action réductrice ; dans ce cas, la réduction de l'oxyde de cuivre n'est pas complète.

Ainsi, dans l'essai d'un minerai blendeux, les opérations doivent être conduites avec quelques précautions spéciales, mais ne présentent pas de très-grandes difficultés ; la perte de cuivre par volatilisation est assez faible ; on n'obtient du cuivre pur qu'en laissant une certaine quantité d'oxyde de cuivre dans les scories. La perte de cuivre qui en résulte est fort appréciable, et c'est principalement par cette perte qu'on peut tenir compte, dans l'essai, des difficultés qu'un minerai blendeux apporte dans le traitement métallurgique.

Considérons un minerai pyriteux contenant de la blende et de la pyrite arsenicale. Les opérations doivent être conduites à très-peu près comme nous venons de l'exposer pour un minerai blendeux ; mais le résultat n'est pas le même : la perte de cuivre est beaucoup plus grande, et l'essayeur a beaucoup plus de peine à obtenir du cuivre malléable. Second exemple.

1° *Grillage.* — On grille le minerai aussi complétement que possible ; il se produit une forte proportion de sulfates et d'ar-

Digitized by Google

séniates métalliques ; le minerai grillé ne contient que très-peu de sulfures et d'arséniures.

2° *Fonte pour matte.* — On fond la matte grillée avec les flux, borax, spath-fluor, chaux éteinte ; on recouvre le mélange d'une couche de sel non desséché ; on ajoute ensuite à plusieurs reprises du tartre et du soufre, tant qu'on aperçoit des flammes bleues se dégager des matières en fusion.

On obtient une scorie pauvre et une matte riche, tenant une proportion assez forte de soufre, de fer, de zinc et d'arsenic. Etudions, comme nous l'avons fait précédemment, les principales réactions qui ont lieu dans les deux périodes de l'opération.

Dans la première, les sulfures et les arséniures étant en quantité très-faible, il ne peut se séparer que très-peu de matte ; la majeure partie des oxydes passe dans la scorie ; il est important de préciser à quel état se trouvent ces oxydes. La matte grillée renferme des sulfates et des arséniates ; les sulfates sont presque complétement décomposés par la chaux ; les arséniates ne sont décomposés que très-incomplétement. Les oxydes métalliques dissous dans la scorie doivent donc se trouver en partie à l'état d'arséniates et en très-faible proportion à l'état de sulfates.

A mesure que le chlorure de sodium qui est employé à la surface des matières se mélange avec la scorie, il se produit par double décomposition des chlorures métalliques qui se volatilisent. La perte de cuivre par volatilisation du chlorure de cuivre est plus grande que dans l'essai d'un minerai arsenical, mais non blendeux, car on a été obligé, à cause de la blende, de pousser bien plus loin le grillage du minerai et de former une proportion plus forte de sulfates et d'arséniates métalliques.

Dans la seconde période, l'action réductrice et sulfurante du tartre et du soufre fait passer une partie des oxydes à l'état de sulfures, mais elle produit également la décomposition partielle des sulfates et des arséniates ; l'appauvrissement de la scorie est toujours achevé par les réactions des sulfures de fer et de zinc sur l'oxyde de cuivre, en sorte qu'on parvient à obtenir une matte assez riche et une scorie assez pauvre pour être jetée.

La matte renferme nécessairement une assez forte proportion de fer, de zinc, d'arsenic et de soufre ; elle peut même contenir plus d'arsenic que la matte obtenue dans l'essai d'un minerai

Digitized by Google

analogue renfermant autant de pyrite arsenicale, mais ne contenant pas de blende.

La nécessité de faire agir le flux réducteur et sulfurant à plusieurs reprises est une cause de perte du cuivre par volatilisation. En effet, tant qu'il reste de l'arséniate de cuivre dans la scorie, l'action du chlorure de sodium donne du chlorure de cuivre qui se volatilise.

3° *Grillage de la matte.* — On grille la matte aussi complétement que possible ; on termine le grillage à une température assez élevée pour décomposer autant que possible les sulfates, mais le sulfate de zinc résiste en grande partie à l'action de la chaleur ; la matte grillée contient des arséniates et des sulfates, en proportion notablement plus forte que celle dans laquelle ces composés se trouvent dans la matte grillée provenant d'un minerai non blendeux.

4° *Fonte pour cuivre noir.* — Cette opération est conduite, comme nous l'avons indiqué pour les exemples précédents. Elle donne du cuivre noir très-impur, contenant du soufre, de l'arsenic, du fer et du zinc, et une scorie assez riche en cuivre, renfermant elle-même de l'acide arsénique et de l'oxyde de zinc.

L'impureté du cuivre noir est une conséquence nécessaire de la composition de la matte grillée. L'action du charbon et du tartre ne peut être que partiellement compensée par celle du nitre, puisqu'il faut que l'oxyde de cuivre soit presque entièrement amené à l'état métallique ; il y a décomposition partielle des arséniates et des sulfates, et réduction d'une partie des oxydes de fer et de zinc. Le cuivre noir doit donc contenir du soufre, du fer, du zinc, de l'arsenic. On ne pourrait l'obtenir plus pur qu'en diminuant l'énergie réductrice du flux, et par conséquent en laissant plus de cuivre dans la scorie.

L'action du chlorure de sodium pendant la fusion n'est pas tout à fait négligeable ; la matte grillée contient de l'arséniate de cuivre et du sulfate de cuivre, sur lesquels le chlorure de sodium agit en partie par double décomposition ; il se forme un peu de chlorure de cuivre, qui se volatilise.

5° *Purification.* — Le cuivre noir est trop impur pour que la purification puisse être faite en deux opérations. On fond une première fois le cuivre avec du flux blanc et avec du sel desséché. Le bouton métallique est ensuite fondu au contact de l'air;

Digitized by Google

on verse sur le métal les flux ordinaires, flux blanc et sel desséché. Le nouveau bouton métallique est traité, au moins encore une fois, de la même manière. Il faut souvent faire plus de quatre fusions pour obtenir du cuivre suffisamment malléable.

Les difficultés que présente la purification proviennent à peu près exclusivement de la forte proportion d'arsenic que renferme le cuivre noir, car le soufre, le fer et le zinc sont oxydés en totalité dès la seconde opération partielle.

L'arsenic n'étant pas beaucoup plus facilement oxydable que le cuivre, chacune des fusions ne fait passer qu'une partie de l'arsenic dans les scories. Dans chacune des opérations il se forme une certaine quantité d'oxydule de cuivre qui passe dans les scories ; il se produit également de l'arséniate de cuivre, sur lequel le chlorure de sodium agit par double décomposition. Il y a donc perte de cuivre par volatilisation de chlorure de cuivre, et en même temps scorification d'une proportion assez grande de cuivre. Les scories contiennent, à l'état d'arséniates alcalins, la totalité de l'arsenic du cuivre noir.

6° *Traitement des scories.* — Les scories de la fonte pour cuivre noir et les scories obtenues dans la purification sont assez riches en cuivre ; elles contiennent de l'oxyde de zinc, de l'acide sulfurique et de l'acide arsénique. On les fond avec du tartre, ce qui donne une grenaille de *cuivre noir* et des scories tenant encore une certaine proportion d'oxydule de cuivre.

On ne doit pas chercher à rendre l'action réductrice du tartre assez énergique pour produire l'appauvrissement complet des scories, parce que les sulfates et les arséniates seraient décomposés presque en totalité, et que les oxydes de zinc et de fer seraient réduits en grande partie ; la grenaille obtenue serait chargée d'une proportion très-grande de soufre, d'arsenic, de fer et de zinc ; il serait impossible de la purifier convenablement.

Il faut, au contraire, régler cette action réductrice de telle manière que, la majeure partie du cuivre étant amenée à l'état métallique, les sulfates, les arséniates, et les oxydes de fer et de zinc restent à peu près en totalité non décomposés. Il en résulte une perte appréciable de cuivre, mais la grenaille obtenue peut être soumise à la purification et donner ensuite du cuivre suffisamment pur.

La purification de la grenaille fait encore perdre une quantité

Digitized by Google

notable de cuivre ; une partie passe dans les scories qui sont jetées, une autre partie se volatilise à l'état de chlorure. On est donc bien loin de retirer des scories la totalité du cuivre qu'elles renferment.

Les pertes faites par l'essai sont donc très-grandes ; le poids du culot principal et de la grenaille donne pour le minerai une teneur beaucoup trop faible. Cette faiblesse de la teneur à l'essai est bien en rapport avec les difficultés qu'on éprouve à traiter, dans les usines, les minerais qui renferment de la blende et de la pyrite arsenicale.

Du reste, l'essayeur doit se diriger, dans l'évaluation de la valeur du cuivre contenu dans le minerai, d'après les difficultés que lui présente la purification du cuivre noir. Ce n'est que par suite d'une très-longue habitude des essais qu'il peut se rendre un compte exact de ces difficultés et des pertes de cuivre faites dans les opérations, et fixer avec certitude la valeur commerciale du minerai d'après le rendement à l'essai.

Minerais pyriteux contenant de l'oxyde d'étain. — On exploite dans le Cornouailles des minerais pyriteux qui renferment un peu de blende et d'oxyde d'étain ; on reconnaît aisément la présence de la blende, mais il n'est pas toujours possible de constater l'oxyde d'étain par l'examen minéralogique.

On procède à l'essai de ces minerais en suivant la marche que nous avons indiquée pour les minerais pyriteux, ou celle que nous avons tracée pour les minerais blendeux, suivant la proportion de blende qu'ils paraissent contenir.

Dans le premier cas, pour un minerai ne contenant pas de blende, l'étain passe en totalité dans la matte, et ensuite pour la plus grande partie dans le cuivre noir : il n'est oxydé que partiellement par les opérations ordinaires de la purification ; on reconnaît facilement sa présence dans le culot de cuivre à la dureté du métal et au son qu'il rend sous le choc du marteau. On est obligé de refondre plusieurs fois le culot au contact de l'air, avec addition ultérieure de flux blanc et de sel, jusqu'à ce qu'on arrive à un culot à peu près malléable. La purification du cuivre noir fait perdre une forte proportion du cuivre. Les scories contenant à peu près la totalité de l'oxyde d'étain, la grenaille de cuivre qu'on obtient en fondant les scories avec

Digitized by Google

du tartre, est notablement stannifère ; il faut la purifier, et par conséquent perdre encore une proportion appréciable de cuivre.

Dans le second cas, les scories de la fonte pour matte retiennent une partie de l'oxyde d'étain, et sont assez riches en cuivre ; mais une fraction assez grande de l'étain passe dans la matte. Le cuivre noir contient encore de l'étain ; on n'arrive à un culot malléable qu'en répétant à plusieurs reprises la seconde partie de la purification. La grenaille donnée par la réduction des scories doit également passer à la purification.

Lorsqu'on peut constater la présence de l'oxyde d'étain dans un minerai non blendeux, on doit toujours chercher à faire passer le plus possible de l'oxyde d'étain dans les scories de la fonte pour matte ; il faut, par conséquent, commencer par griller le minerai presque complétement, et ajouter, vers la fin de la fonte pour matte, le mélange réducteur et sulfurant de tartre et de soufre ; on obtient une scorie un peu riche en cuivre, et une matte riche, contenant encore de l'étain.

Cette modification à la conduite ordinaire de l'essai des minerais pyriteux ne sépare qu'une partie de l'étain, et n'a pas d'autre résultat que de diminuer un peu les difficultés de l'affinage du cuivre noir. La perte de cuivre est toujours très-appréciable ; la teneur du minerai indiquée par l'essai est trop faible.

Pour ce cas encore, nous ferons observer que la perte de cuivre, ou la faiblesse de la teneur donnée par l'essai, correspond très-heureusement aux difficultés que les minerais stannifères apportent dans le traitement métallurgique.

Cuivre gris. — Bournonite. — On suit encore la même série d'opérations pour l'essai des minerais complexes, tels que les cuivres gris, les bournonites, les minerais pyriteux contenant beaucoup de pyrite arsenicale, etc. ; mais on n'arrive que très-difficilement à obtenir un culot de cuivre à peu près pur, et la perte de cuivre est très-forte. Nous décrirons les opérations en prenant pour exemple un cuivre gris antimonial.

1° *Grillage*. — On pousse aussi loin que possible l'oxydation du minerai, en plaçant le creuset dans une position telle que l'air extérieur n'arrive que difficilement au contact du minerai. On produit ainsi l'oxydation à peu près complète en présence d'une

Digitized by Google

quantité d'air très-limitée : c'est la condition la plus favorable à la formation de l'acide sulfureux, de l'acide arsénieux et de l'oxyde d'antimoine.

Le minerai grillé contient cependant une forte proportion d'arséniates et d'antimoniates : il ne renferme que très-peu de sulfates ; il ne reste dans le minerai grillé qu'une trace de combinaisons non oxydées, formées par le soufre, par l'arsenic, et par l'antimoine.

2° *Fonte pour matte.* — On ajoute au minerai grillé : de 15 à 16 grammes de soufre ; de 15 à 16 grammes de tartre ; et de plus les fondants ordinaires, borax, spath fluor, chaux éteinte en poudre : on recouvre le mélange d'une couche de sel marin non desséché. On conduit la fusion comme pour les minerais pyriteux, imparfaitement grillés. Lorsque les matières sont en fusion parfaite, on observe si des flammes bleues sortent du creuset ; dans ce cas, on ajoute encore une certaine quantité du mélange de soufre et de tartre.

On obtient une matte riche en cuivre, tenant au moins 60 pour 100, renfermant peu de soufre, et contenant en assez forte proportion de l'arsenic, de l'antimoine et du fer.

La scorie est un peu riche en cuivre, et cependant elle doit être jetée, car elle contient beaucoup d'arséniates et d'antimoniates. C'est là une première cause de perte de cuivre.

Le soufre et le tartre agissent pendant les premiers moments de l'opération pour réduire une partie des oxydes et pour former des sulfures métalliques : ils agissent plus facilement sur les oxydes libres que sur les composés formés par les acides sulfurique, arsénique, antimonique.

Cependant, il est nécessaire que leur action sur ces composés soit assez forte pour amener une partie du cuivre à l'état de sulfure ; de cette action résulte nécessairement la présence de l'arsenic et de l'antimoine dans la matte. D'un autre côté, la matte serait trop impure pour passer aux opérations suivantes, si l'action réductrice et sulfurante était trop énergique : on ne doit pas chercher à obtenir l'appauvrissement complet de la scorie.

A ces premières réactions se superposent ou succèdent les actions que nous avons indiquées en décrivant l'essai des minerais pyriteux, et notamment la décomposition presque complète des sulfates, la décomposition partielle des arséniates et des

Digitized by Google

antimoniates par la chaux ; les doubles décompositions entre le chlorure de sodium et les arséniates et antimoniates métalliques.

De ces dernières réactions résulte encore une perte très-notable de cuivre par la volatilisation du chlorure. On cherche à limiter cette perte en ajoutant, à la fin de la fusion, du tartre et du soufre, lorsque les flammes bleues intenses indiquent que la scorie est encore très-riche en cuivre. On ne peut utiliser ce moyen d'appauvrissement de la scorie autant qu'on le fait pour les minerais pyriteux : chaque addition du flux réducteur et sulfurant fait passer dans la matte une certaine quantité d'arsenic et d'antimoine.

Les résultats définitifs sont donc : une matte riche, chargée d'arsenic et d'antimoine; une scorie riche, qu'il faut jeter; une volatilisation très-notable de chlorure de cuivre.

3° *Grillage de la matte.* — Le grillage est fait comme celui du minerai, avec la seule différence qu'il est terminé à une température assez élevée pour produire la décomposition des sulfates. Le grillage n'expulse par volatilisation qu'une très-faible partie de l'arsenic et de l'antimoine ; la matte grillée contient une assez forte proportion d'arséniates et d'antimoniates, et une très-petite quantité de sulfates.

4° *Fonte pour cuivre noir.* — On conduit la fonte de la même manière que lorsqu'il s'agit d'un minerai pyriteux. Le nitre que renferment les matières contenues dans le creuset ne préserve que très-imparfaitement les arséniates et les antimoniates de l'action réductrice du charbon et du tartre : le cuivre noir obtenu est très-impur : il ne contient presque pas de soufre ; il ne renferme que très-peu de fer, mais il contient une assez forte proportion d'arsenic et d'antimoine.

L'action du sel marin sur les arséniates et sur les antimoniates métalliques occasionne une perte assez notable de cuivre par volatilisation du chlorure.

La scorie, un peu riche en cuivre, contient encore des arséniates et des antimoniates alcalins.

5° *Purification.* — La purification du cuivre noir arsenical et antimonial est des plus pénibles : il faut répéter plusieurs fois la fusion au contact de l'air, et l'action du flux oxydant, mélange de

Digitized by Google

flux blanc et de sel marin, avant d'obtenir un culot de cuivre à peu près malléable.

Dans chacune des opérations, il y a perte notable de cuivre, d'abord par l'oxyde qui passe dans la scorie, ensuite par la formation des arséniates et des antimoniates, qui sont décomposés par le chlorure de sodium avec production de chlorure de cuivre.

6° *Fonte des scories.* — Les scories sont fondues avec du tartre ; la fusion donne une grenaille qui contient de l'arsenic et de l'antimoine, et qu'il faut soumettre à la purification.

On perd nécessairement du cuivre dans le traitement des scories : en effet, on ne peut obtenir la réduction à peu près complète de l'oxyde de cuivre qu'elles contiennent, sans réduire en même temps une grande partie des arséniates et des antimoniates ; et la grenaille est aussi chargée d'arsenic et d'antimoine que le culot de cuivre noir.

Ainsi donc l'essai est pénible, et la perte de cuivre est bien plus grande que dans le cas d'un minerai pyriteux de même teneur : la faiblesse du rendement à l'essai est bien d'accord avec les difficultés qu'on éprouve à passer les cuivres gris dans le traitement métallurgique.

Il nous paraît inutile de considérer d'autres exemples de minerais plus ou moins impurs : les explications que nous venons de donner suffisent pour mettre en évidence les avantages du procédé d'essai adopté en Angleterre. Les essayeurs peuvent très-facilement se rendre compte, grâce à une très-longue pratique, des facilités et des difficultés que les divers minerais offriront pour le traitement dans les usines. Le rendement à l'essai est plus faible pour les minerais qui contiennent des corps nuisibles ; l'écart entre ce rendement et la teneur réelle des minerais augmente à mesure que ces minerais sont plus impurs et plus pauvres.

Nous terminerons ce qui est relatif aux essais par le procédé anglais, par quelques observations sur les essais des minerais oxydés, ne renfermant pas d'arsenic et d'antimoine.

Minerais oxydés. — L'essai des minerais oxydés comprend seulement cinq opérations : la *fonte pour matte ;* le *grillage de la matte ;* la *fonte pour cuivre noir ;* la *purification* du cuivre noir ; le *traitement des scories.*

Digitized by Google

1° *Fonte pour matte.* — On opère toujours sur le même poids de minerai, sur 25g,90. On le fond au creuset de terre après l'avoir mélangé avec les fondants nécessaires à la scorification des gangues terreuses, et avec un flux réducteur et sulfurant : on recouvre le mélange d'un peu de sel non desséché. On cherche à obtenir une matte riche contenant la totalité du cuivre du minerai, et une scorie assez pauvre pour qu'on puisse la jeter.

On emploie comme fondants des gangues le borax, le spath fluor, la chaux éteinte en poudre : l'essayeur doit faire varier la proportion de ces réactifs suivant la nature des gangues du minerai ; on ne peut tracer à cet égard aucune règle générale. Le mélange des trois réactifs, dans les proportions que nous avons indiquées pour les minerais pyriteux grillés, se rapporte seulement aux minerais oxydés à gangue quartzeuse.

Le flux réducteur et sulfurant est toujours le mélange de tartre et de fleur de soufre ; il peut être employé en proportion faible pour les minerais qui ne contiennent que très-peu d'oxyde de fer : il faut en mélanger une proportion bien plus grande avec les minerais très-ferrugineux. Pour ces derniers, en effet, on ne peut obtenir la réduction totale de l'oxyde de cuivre qu'en faisant passer la majeure partie de l'oxyde de fer à l'état de sulfure.

La matte obtenue est du sulfure de cuivre à peu près pur, sa teneur est très-élevée, de 75 à 80 pour 100, lorsque le minerai proposé contient peu d'oxyde de fer. La matte contient une proportion très-notable de fer, sa teneur en cuivre est inférieure à 70 pour 100, dans le cas d'un minerai renfermant beaucoup d'oxyde de fer.

La fusion est conduite avec rapidité, elle est terminée en moins d'un quart d'heure : avant de retirer le creuset, on doit constater que les matières ne laissent pas dégager de flammes bleues : ces flammes démontrent la présence de l'oxyde de cuivre dans la scorie, et, par conséquent, l'insuffisance du flux réducteur et sulfurant. Lorsqu'elles apparaissent, on doit mettre dans le creuset une nouvelle quantité de tartre et de fleur de soufre. L'apparition des flammes bleues est due à la formation de chlorure de cuivre, par suite de l'action du chlorure de sodium sur le silicate et sur le borate de cuivre.

La perte de cuivre qui résulte de la formation du chlorure de cuivre ne peut être attribuée qu'à l'inhabileté de l'essayeur, au

Digitized by Google

moins lorsque le minerai ne contient pas d'arséniate, d'antimoniate, de phosphate de cuivre. Les flammes bleues indiquent donc la convenance de recommencer l'essai, en employant une proportion plus forte de tartre et de fleur de soufre.

Lorsque dans l'essai d'un minerai pur ces flammes bleues sont faibles, l'essayeur peut considérer la perte de cuivre comme négligeable ; il doit cependant en tenir compte dans l'estimation de la valeur du minerai.

2° *Grillage de la matte.* — La matte est pulvérisée et grillée aussi complétement que possible : elle est ordinairement plus riche et moins chargée de fer que les mattes qui proviennent des essais des minerais pyriteux ; mais il est tout aussi difficile de décomposer complétement les sulfates. La matte grillée contient certainement une proportion très-notable de sulfate de cuivre, et une proportion variable de sous-sulfate de fer.

3° *Fonte pour cuivre noir.* — On fond rapidement la matte grillée avec le mélange de réactifs dont nous avons donné précédemment la composition pour les minerais pyriteux : on obtient aisément du cuivre noir renfermant seulement quelques centièmes de soufre et de fer, et une scorie peu riche en cuivre.

Les sulfates métalliques sont facilement décomposés par les carbonates alcalins ; il ne se forme pendant la fusion qu'une très-petite quantité de chlorure de cuivre. La perte de cuivre est par conséquent très-faible.

4° *Purification.* — Le cuivre noir contenant seulement un peu de fer et de soufre, sa purification se fait avec facilité. On fond une première fois le cuivre noir avec du flux blanc et du sel desséché ; on fond ensuite le nouveau culot au contact de l'air, jusqu'à ce que le centre devienne obscur, les bords étant encore clairs ; on ajoute un peu de flux blanc et de sel desséché. Ces deux parties de la purification donnent des scories riches en cuivre, et un culot de cuivre parfaitement pur.

Le cuivre noir renferme peu de soufre, et la plus grande partie du soufre se volatilise à l'état d'acide sulfureux dans la seconde partie de la purification, pendant la fusion au contact de l'air. Il ne se produit que très-peu de sulfate de cuivre, et par conséquent il ne peut se former qu'une quantité très-faible de chlorure de cuivre. La perte par volatilisation est très-faible.

5° *Traitement des scories.* — On fond les scories provenant de

Digitized by Google

la fonte pour cuivre noir et de la purification, avec du tartre. Les scories ne contiennent pas d'arséniates, d'antimoniates; elles ne renferment que très-peu de sulfates : on peut donc employer le tartre en quantité suffisante pour réduire la totalité de l'oxyde de cuivre. La grenaille obtenue contient seulement du fer et un peu de soufre ; on peut la purifier aisément, sans perdre beaucoup de cuivre.

Le poids du culot principal et de la grenaille doit donc donner pour le cuivre contenu dans le minerai un nombre peu différent de la teneur réelle. Du reste, pour les minerais oxydés purs, comme pour les minerais pyriteux, les pertes sont à peu près indépendantes de la richesse du minerai. L'écart entre le rendement à l'essai et la teneur qui serait indiquée par la voie humide, est plus grand pour un minerai pauvre que pour un minerai riche.

Digitized by Google

CHAPITRE XIV.

ZINC. $Zn = 406,59$.

Le zinc livré par les usines est rarement d'une pureté parfaite : il contient au moins des traces de carbone et de fer, et souvent des quantités appréciables de soufre, d'arsenic, de plomb, de cadmium, etc. Dans les fabriques de produits chimiques, on cherche à purifier le zinc du commerce par des distillations lentes, mais ce moyen de purification est très-imparfait. Il n'est possible d'obtenir du zinc rigoureusement pur qu'en réduisant l'oxyde par l'hydrogène au rouge : il faut de plus prendre les précautions les plus minutieuses pour que l'hydrogène soit lui-même d'une pureté parfaite. Ce procédé de préparation ne peut donner que des quantités très-faibles de métal pur : pour les usages des laboratoires, on doit se contenter du zinc distillé.

Le zinc en lingots est d'un blanc bleuâtre : il a un vif éclat au moment où il vient d'être coulé ; la surface se ternit très-promptement au contact de l'air, elle devient d'un gris blanc terne ; l'oxydation ne pénètre pas dans l'intérieur des lingots.

La texture est cristalline. Lorsque les lingots ont été refroidis avec une lenteur convenable, ils présentent à la cassure de magnifiques lamelles, très-brillantes. La netteté des lamelles dépend de deux conditions principales : de la pureté du métal, de la rapidité du refroidissement ; elle permet par conséquent de reconnaître le degré de pureté relative de différents lingots coulés dans les mêmes circonstances.

Le zinc est ductile et malléable ; on peut l'étirer en fils assez fins, le laminer en feuilles minces ; mais, pour le zinc impur, on doit opérer à une température supérieure à 100 degrés, inférieure au rouge sombre ; souvent même on ne parvient pas à obtenir des feuilles régulières, lorsque le métal renferme une proportion un peu forte de corps étrangers. Le zinc presque pur se laisse étirer et laminer avec facilité, même au-dessous de 100 degrés. La densité du zinc varie entre 6,86 et 7,20.

Digitized by Google

Le métal est peu sonore ; il est mou et il graisse la lime. Il entre en fusion au rouge sombre ; il commence à donner des vapeurs sensibles à une température très-peu plus élevée ; on ne peut le distiller rapidement qu'au rouge vif : il entraîne dans la distillation rapide à peu près la totalité des corps étrangers qu'il renferme. On ne parvient à purifier que très-incomplétement le zinc du commerce par distillation, en opérant avec une grande lenteur, et en fractionnant les produits.

Le zinc est attaqué plus ou moins rapidement par les acides non oxydants, étendus d'eau ; il y a dégagement d'hydrogène, provenant de la décomposition de l'eau. Le dégagement d'hydrogène a lieu même par l'action des acides organiques, tels que l'acide acétique et l'acide citrique : il est beaucoup plus lent que celui auquel donnent lieu les acides minéraux énergiques. L'acide sulfureux, en présence de l'eau, et à l'abri du contact de l'air, dissout lentement le zinc sans dégagement de gaz, avec formation d'hyposulfite et de sulfite. Le zinc s'altère très-promptement dans l'eau, tenant en dissolution de l'air et de l'acide carbonique, sans qu'il y ait décomposition de l'eau.

Lorsqu'on prépare l'hydrogène en traitant le zinc par l'acide sulfurique très-étendu, on observe de grandes différences dans la rapidité du dégagement, suivant l'état plus ou moins *rugueux* de la surface du métal. Le zinc grenaillé dans l'eau donne toujours un dégagement bien plus rapide que le zinc laminé, coupé à la cisaille, et surtout que le zinc fondu, dont la surface est brillante.

L'hydrogène se dégage de suite avec une rapidité beaucoup plus grande lorsqu'on met en contact avec le zinc un métal non attaquable par l'acide non oxydant : par exemple, du cuivre, du platine.

Le dégagement est encore rendu plus rapide quand on ajoute à la liqueur acide une quantité, même très-petite, de différents sels, de chlorure de platine, de sulfate de cuivre, d'arsénites de zinc ou de cuivre, etc... ; il est, au contraire, rendu beaucoup plus lent par l'addition d'un peu de chlorure de mercure.

Diverses explications de ces faits ont été mises en avant ; nous ne les reproduirons pas, car leur discussion ne serait pas à sa place dans un traité d'analyse.

L'acide azotique très-étendu attaque rapidement le zinc, avec

Digitized by Google

dégagement d'hydrogène; le même acide un peu concentré et l'eau régale attaquent et dissolvent ce métal avec une grande énergie, sans qu'on puisse observer de dégagement d'hydrogène.

Le zinc se dissout lentement, avec dégagement d'hydrogène, au contact des dissolutions alcalines, de potasse, de soude, d'ammoniaque; il s'oxyde assez rapidement au contact de l'air lorsqu'il est mouillé par diverses solutions salines.

Le zinc ne forme qu'un seul oxyde; sa composition est représentée par la formule ZnO; on l'obtient à l'état de pureté parfaite par la combustion du zinc au contact de l'air. Oxyde.

L'oxyde est aisément réductible à une température peu supérieure au rouge sombre, par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, par les hydrogènes carbonés, par le charbon, par un grand nombre de matières organiques.

Quelques chimistes ont contesté la facile réductibilité de l'oxyde de zinc par l'hydrogène; diverses expériences très-curieuses ont été publiées à l'appui de cette opinion, que l'oxyde est réductible seulement à une température élevée, supérieure au point de fusion du verre; nous n'en citerons qu'une seule.

On place de l'oxyde de zinc dans une nacelle, dans un tube de porcelaine d'un diamètre un peu grand; on fait passer un courant très-lent d'hydrogène, et on porte le tube au rouge sombre. On fait durer l'opération pendant plusieurs heures; on laisse refroidir et on casse le tube; il ne reste presque plus d'oxyde de zinc dans la nacelle, la majeure partie de cet oxyde se trouve au delà de la nacelle, sur les parois du tube, et en cristaux assez nets.

Il semble qu'il y ait eu seulement entraînement lent de l'oxyde métallique par le courant gazeux; en réalité, il y a eu réduction très-lente de l'oxyde de zinc par l'hydrogène, avec production de vapeur d'eau, et ensuite décomposition d'une portion de la vapeur d'eau par le zinc métallique en vapeur.

On peut se convaincre de la vérité de cette explication en opérant dans un tube de verre, et en faisant varier la vitesse du courant d'hydrogène; on peut passer graduellement de la réduction lente suivie de réoxydation jusqu'à la réduction totale de l'oxyde avec dépôt de zinc métallique dans les parties froides du tube.

Le zinc métallique décompose l'eau, très-lentement à la tem-

Digitized by Google

pérature de 100°, très-rapidement au rouge sombre; dans tous les cas, le même oxyde ZnO prend naissance.

Sulfure. Le soufre et le zinc ont beaucoup d'affinité l'un pour l'autre, et ne s'unissent que dans une seule proportion; le sulfure naturel, les sulfures qui sont produits dans les laboratoires par voie humide et par voie sèche, ont tous la même composition, représentée par la formule ZnS, et par les nombres suivants :

Zinc	66,95
Soufre	33,05
	100,00

Le sulfure naturel contient presque toujours une proportion appréciable de sulfure de fer; cependant, lorsque cette proportion est faible, ses propriétés sont presque identiques avec celles du sulfure artificiel préparé par voie sèche. Ce sulfure est blanc, infusible, indécomposable par la chaleur, insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air à la température ordinaire. Chauffé dans un courant d'air, il s'oxyde avec rapidité. Lorsqu'on opère au rouge sombre, en présence d'un grand excès d'air, le sulfure passe presque entièrement à l'état de sulfate; il ne se dégage que très-peu d'acide sulfureux; au rouge vif, lorsque l'air vient difficilement en contact avec le sulfure, il se produit seulement de l'oxyde de zinc et de l'acide sulfureux.

Lorsque, dans les analyses, il est nécessaire de transformer le sulfure de zinc en oxyde, on ne doit pas compter seulement sur l'élévation de la température pour décomposer le sulfate de zinc, qui est assez stable; il faut chercher à prévenir sa formation en ne laissant arriver qu'une quantité d'air très-limitée au contact du sulfure.

Le sulfure de zinc est rapidement attaqué par l'acide azotique et par l'eau régale; le zinc est toujours dissous en totalité; le soufre se dissout, en passant à l'état d'acide sulfurique, en totalité ou seulement en partie, suivant l'énergie oxydante des acides.

Les acides sulfurique et chlorhydrique très-étendus, les acides organiques, n'attaquent pas sensiblement le sulfure de zinc à la température ordinaire, et ils n'exercent sur lui qu'une action lente à l'aide de la chaleur. L'acide chlorhydrique concentré dissout assez rapidement le zinc, à la température de 100 degrés,

Digitized by Google

avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; l'acide sulfurique de force moyenne agit de la même manière.

L'ammoniaque, les dissolutions alcalines, le sulfhydrate d'ammoniaque, n'exercent aucune action appréciable sur le sulfure. Le perchlorure de fer, la dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre, dissolvent assez rapidement le zinc.

Par voie sèche le sulfure de zinc forme des composés plus ou moins fusibles avec l'oxyde de zinc, avec les alcalis caustiques et avec les carbonates alcalins ; il ne se produit pas de zinc métallique.

Le sulfure de zinc paraît se combiner par voie sèche avec un certain nombre de sulfures métalliques ; les composés sont très-peu fluides lorsqu'ils contiennent une proportion un peu forte de sulfure de zinc. Ainsi, par exemple, les mattes qu'on obtient dans l'essai, ou dans le traitement métallurgique, des minerais de cuivre pyriteux contenant de la blende, n'acquièrent pas la fluidité convenable lorsqu'elles contiennent 25 pour 100 de sulfure de zinc.

Le sulfure de zinc est obtenu par voie humide de deux manières différentes : par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une liqueur très-étendue, faiblement acidulée par l'acide acétique ; par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution neutre ou ammoniacale d'oxyde de zinc.

Dans les deux cas, les propriétés du sulfure sont à peu près les mêmes ; le sulfure est blanc, gélatineux, très-volumineux, surtout lorsqu'il a été précipité par le sulfhydrate. Il s'altère au contact de l'air avec une rapidité telle qu'il est impossible de le laver sur un filtre ; on ne parvient à le laver que par décantations, en employant de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque. Il n'est pas notablement soluble[1] dans l'hydrogène sul-

[1] Lorsqu'on verse une dissolution ammoniacale très-étendue d'un sel de zinc dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il se produit d'abord un léger trouble qui disparaît presque immédiatement par l'agitation modérée de la liqueur. Après quelques minutes de repos on voit la liqueur se troubler ; le sulfure de zinc dissous dans le sulfhydrate se dépose en totalité dans un temps assez court. Lorsqu'on procède à l'évaluation du zinc contenu dans une dissolution ammoniacale, en se servant d'une liqueur titrée de sulfhydrate d'ammoniaque, on cherche à reconnaître la fin de la précipitation du zinc en essayant l'action de la liqueur sur une dissolution ammoniacale de cuivre.

Lorsque cette dissolution indique que la liqueur renferme à peine une trace de sulfhydrate d'ammoniaque libre, on considère l'opération comme terminée. Quelque temps après,

Digitized by Google

furé et dans le sulfhydrate d'ammoniaque ; mais il se rassemble très-lentement, et il passe à travers les pores du papier lorsqu'on cherche à le recevoir sur un filtre avant qu'il ait acquis un peu de cohésion par un repos prolongé. Il n'est pas tout à fait insoluble dans les dissolutions des sulfures alcalins. Du reste, les difficultés qu'on éprouve à laver le sulfure sont tellement grandes, qu'on doit éviter, autant que possible, dans les analyses, de précipiter le zinc à l'état de sulfure dans les liqueurs qui renferment des sels formés par les alcalis fixes.

Le sulfure préparé par voie humide est dissous assez rapidement par les acides non oxydants, même lorsqu'ils sont étendus d'eau; il dégage de l'hydrogène sulfuré par l'action de l'acide acétique concentré, mais cet acide organique est sans action sur le sulfure lorsqu'il est très-étendu.

Lorsque, après avoir mis le sulfure de zinc sur un filtre, on le laisse se dessécher lentement, il se contracte en petites masses très-dures, à peu près comme le peroxyde de fer et l'alumine ; il prend en même temps une coloration verdâtre plus ou moins foncée. Le sulfure desséché à 100 degrés est bien moins altérable à l'air, et plus difficilement attaquable par les acides non oxydants que le sulfure humide; il se dissout encore avec rapidité dans l'acide chlorhydrique de force moyenne, et dans l'acide sulfurique étendu.

Chlorure. Le zinc ne forme qu'un seul chlorure ; sa composition est représentée par la formule $ZnCl$. Il est incolore, très-fusible, très-volatil ; on peut le distiller entièrement au rouge.

Il est déliquescent, très-soluble dans l'eau ; il se dissout assez bien dans l'alcool. Lorsqu'on évapore une dissolution chlorhydrique un peu étendue de chlorure de zinc, les vapeurs d'eau et d'acide entraînent une quantité très-appréciable de chlorure métallique, surtout lorsque l'évaporation est conduite avec rapidité. On parvient assez facilement à concentrer la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse ; mais il est impossible de dessécher le

la même liqueur donne un précipité très-abondant dans la dissolution ammoniacale de cuivre.

Ces deux observations, et plusieurs faits qu'il est inutile de rappeler ici, semblent démontrer que le sulfure de zinc forme avec l'hydrogène sulfuré un sulfhydrate de sulfure, blanc, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, très-peu stable, et se décomposant spontanément en quelques minutes, même en présence du sulfhydrate.

Digitized by Google

chlorure à la température de 100 à 110 degrés. Pour obtenir le chlorure de zinc sec, il faut chauffer aussi fortement que pou dessécher le chlorure de calcium ; il y a dans cette dessiccation perte très-grande de chlorure de zinc par volatilisation ; de plus, le résidu renferme de l'oxyde de zinc, il y a donc décomposition partielle du chlorure.

On prépare une combinaison définie du phosphore avec le zinc en décomposant le phosphate de zinc par le charbon, au rouge ; ou bien en faisant agir la vapeur de phosphore sur le métal. Le phosphure, $PhZn^3$, contient environ 24 pour 100 de phosphore ; il est blanc, plus dur que le zinc, peu malléable, fusible et même distillable sans décomposition au rouge blanc. Il est attaqué difficilement par les acides non oxydants, avec dégagement d'hydrogène phosphoré. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il prend feu et brûle avec une flamme très-brillante. Phosphure.

Le zinc forme également avec l'arsenic un arséniure bien défini, $AsZn^3$, qui contient 43,50 pour 100 d'arsenic ; il est gris, cassant, très-peu fusible ; il est attaqué par l'acide chlorhydrique concentré, avec dégagement d'hydrogène arsénié. On l'obtient en chauffant ensemble le zinc et l'arsenic dans une cornue de porcelaine. Arséniure.

Le zinc se combine facilement avec le fer, avec le cuivre, avec le nickel, avec le cobalt, avec l'étain, etc. ; il a peu d'affinité pour le plomb. Alliages.

En chauffant ensemble, à l'abri du contact de l'air, du fer très-divisé et du zinc, on peut aisément combiner les deux métaux en toute proportion ; ces alliages sont cassants alors même qu'ils ne renferment qu'une très-faible proportion de fer ; ils ne sont pas employés dans l'industrie ; ils perdent entièrement le zinc lorsqu'on les chauffe au rouge très-vif.

Le zinc fondu dans des chaudières de fonte les corrode avec assez de rapidité, et dissout une quantité appréciable de fer, ce qui suffit pour apporter des difficultés au laminage du zinc. Le fer travaillé en fils ou en feuilles, plongé pendant quelques instants dans du zinc en fusion, se recouvre d'une pellicule de zinc ; l'adhérence entre les deux métaux est très-grande ; il se produit une combinaison véritable toutes les fois que la surface du fer est parfaitement décapée. Le fer recouvert de zinc est presque inaltérable dans l'air humide.

Digitized by Google

Les alliages formés par le zinc avec le nickel et avec le cuivre sont employés dans l'industrie, nous en avons déjà parlé dans le chapitre précédent.

On est parvenu à obtenir des combinaisons définies du zinc et du plomb, mais ces alliages sont peu stables; lorsqu'on laisse pendant quelques heures en fusion tranquille du zinc contenant du plomb, ce dernier se sépare presque entièrement du zinc, et tombe au fond du bain métallique. Les alliages de plomb et de zinc, chauffés au rouge très-vif, perdent la totalité du zinc par volatilisation ; le plomb ne retient pas la plus faible trace de zinc ; mais ce dernier métal, en se volatilisant, entraîne une forte proportion de plomb.

Un fait analogue a été constaté pour les alliages du zinc et de l'argent; soumis au rouge très-vif, ils abandonnent à peu près la totalité du zinc; mais il y a perte très-notable d'argent; une partie de ce métal est entraînée par les vapeurs de zinc.

§ 1. — Oxyde de zinc. ZnO.

L'oxyde de zinc pur, obtenu par l'oxydation du métal au contact de l'air, est parfaitement blanc; celui qu'on obtient dans les analyses par le grillage du sulfure est un peu jaunâtre, alors même qu'il ne contient que des traces d'oxyde de fer. Il est infusible et fixe ; il prend sous l'influence de la chaleur une couleur jaune assez foncée, qui disparaît par le refroidissement.

Il est insoluble dans l'eau, dans les liqueurs alcalines étendues, et même dans l'ammoniaque; il se dissout assez rapidement dans la plupart des acides. Il se combine par voie sèche avec un grand nombre d'oxydes ; les composés sont généralement peu fusibles. Ainsi, lorsqu'on fond l'oxyde de zinc avec les carbonates alcalins, il faut employer au moins 5 parties de carbonates pour 1 partie d'oxyde de zinc, pour obtenir une matière parfaitement fluide à la température qu'on peut produire dans les fourneaux ordinaires des laboratoires.

L'oxyde de zinc forme un hydrate dont la composition est représentée par la formule $ZnO.2HO$. Il est parfaitement blanc, très-gélatineux tant qu'il est humide, pulvérulent lorsqu'il a été

Digitized by Google

desséché à 100 degrés; il est soluble dans l'ammoniaque, dans le carbonate d'ammoniaque, dans presque tous les sels ammoniacaux, dans les dissolutions de potasse et de soude ; il se dissout partiellement dans les dissolutions un peu concentrées des carbonates alcalins. Les acides minéraux et organiques, même très-étendus, le dissolvent avec facilité.

Lorsqu'on fait chauffer pendant longtemps à l'ébullition les dissolutions de l'oxyde de zinc hydraté dans l'ammoniaque ou dans les alcalis fixes, l'oxyde métallique se sépare presque entièrement; il se redissout ensuite pendant le refroidissement des liqueurs. Le précipité produit par l'ébullition prolongée d'une dissolution alcaline retient en combinaison une proportion assez forte des alcalis.

L'hydrate d'oxyde de zinc perd entièrement l'eau au rouge.

L'oxyde de zinc contient :

Zinc	80,26
Oxygène	19,74
	100,00

L'hydrate, $ZnO.2HO$, renferme :

Oxyde de zinc	81,83
Eau	18,17
	100,00

SELS DE ZINC.

L'oxyde de zinc est une base assez énergique ; ses propriétés dans les combinaisons salines sont analogues à celles des protoxydes de fer et de manganèse, avec cette différence que l'oxyde de zinc n'a aucune tendance à absorber l'oxygène. Il forme un grand nombre de sels doubles, bien définis et cristallisables, avec les sels alcalins et avec les sels ammoniacaux. L'oxyde de zinc se combine avec un très-grand nombre d'oxydes métalliques, par voie humide et par voie sèche ; de ces diverses combinaisons, les unes sont solubles, les autres insolubles dans l'eau.

Les sels doubles ne présentent pas d'intérêt, au point de vue spécial des analyses; nous aurons à exposer les caractères principaux des combinaisons de l'oxyde de zinc avec les divers oxydes, en décrivant les procédés de dosage du zinc et d'analyse des minéraux. Nous n'avons à considérer ici que les sels simples.

Digitized by Google

La plupart des sels de zinc sont solubles dans l'eau, les moins solubles sont l'hydrocarbonate, le phosphate et l'arséniate. Nous exposerons les principales propriétés de ces sels insolubles, ainsi que celles de l'azotate et du sulfate.

Azotate de zinc.— L'azotate de zinc cristallise assez facilement; il est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on évapore la dissolution azotique de l'oxyde de zinc, l'eau et l'acide en excès se volatilisent, sans entraîner une quantité appréciable de l'oxyde ; le résidu desséché à 100 degrés est aggloméré et un peu boursouflé ; cependant, en modérant la chaleur vers la fin de l'évaporation, on parvient assez facilement à éviter les projections. Ce résidu se dissout entièrement dans l'eau ; la liqueur contient l'azotate neutre de zinc. A une température supérieure à 100 degrés, l'azotate perd progressivement son acide; il faut chauffer longtemps au-dessus de 200 degrés pour obtenir l'oxyde de zinc exempt d'acide azotique.

Lorsque, dans la calcination modérée de l'azotate desséché, on ne dépasse pas 180 degrés, l'oxyde de zinc retient une proportion variable d'acide azotique ; la matière calcinée est un mélange d'oxyde et de sous-azotate, presque insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'azotate d'ammoniaque, en dissolution concentrée et chauffée jusqu'à 100 degrés. Ce fait démontre que la calcination à 180 degrés n'enlève pas à l'oxyde de zinc la faculté de décomposer rapidement les sels ammoniacaux à l'aide de la chaleur.

Sulfate de zinc. — Le sulfate neutre de zinc est très-soluble dans l'eau ; on l'obtient aisément en cristaux, qui renferment des proportions très-variables d'eau de cristallisation. Les cristaux obtenus par concentration lente d'une dissolution étendue de sulfate, contiennent 5 équivalents d'eau.

Les cristaux fondent d'abord dans l'eau de cristallisation lorsqu'on les chauffe modérément ; l'eau se volatilise ensuite lentement ou avec projections, suivant que la calcination est conduite avec lenteur ou avec rapidité.

Au rouge sombre le sulfate de zinc est anhydre, et ne perd pas d'acide sulfurique ; il se dissout entièrement dans l'eau, lors même qu'il a été exposé pendant plusieurs heures à ce degré de chaleur.

A une température plus élevée, le sulfate perd progressive-

Digitized by Google

ment de l'acide ; il faut le chauffer pendant longtemps au rouge presque blanc, pour enlever à l'oxyde de zinc la totalité de l'acide sulfurique.

Hydrocarbonate. — On trouve dans la nature le carbonate neutre et l'hydrocarbonate ; dans les opérations analytiques, on produit seulement l'hydrocarbonate. On l'obtient en traitant une dissolution de zinc par un carbonate alcalin. Le précipité est blanc, volumineux, gélatineux, très-difficile à laver ; il est soluble dans le carbonate d'ammoniaque, et généralement dans les sels ammoniacaux. Il se dissout incomplétement dans les dissolutions un peu concentrées des carbonates alcalins ; ces liqueurs, chauffées pendant longtemps à l'ébullition, laissent déposer la majeure partie de l'hydrocarbonate de zinc ; mais il reste toujours en dissolution une quantité fort appréciable de l'oxyde métallique.

Lorsqu'on évapore à sec ces liqueurs alcalines, et qu'on traite ensuite le résidu par l'eau bouillante, on dissout à peu près la totalité des carbonates alcalins, et une petite quantité de l'hydrocarbonate de zinc ; la majeure partie de cet hydrocarbonate demeure indissoute, retenant une faible proportion de carbonates alcalins, même après des lavages prolongés, faits à l'eau bouillante.

On peut obtenir la précipitation totale du zinc à l'état d'hydrocarbonate, en versant peu à peu dans une dissolution neutre de zinc du carbonate de soude en dissolution étendue, et en s'arrêtant au moment où le réactif ne produit plus de précipité.

L'hydrocarbonate, lavé pendant longtemps à l'eau bouillante, par décantations et sur un filtre, retient encore une proportion assez forte du carbonate alcalin. En calcinant au rouge le précipité bien lavé, on expulse aisément l'eau et l'acide carbonique de l'hydrocarbonate ; mais il se produit une combinaison d'une partie de l'alcali avec l'oxyde de zinc ; en traitant par l'eau la matière calcinée, on dissout le carbonate alcalin non décomposé, et une partie seulement des composés de soude et d'oxyde de zinc ; les liqueurs renferment un peu de zinc, le résidu retient un peu d'alcali.

Lorsque la dissolution du sel de zinc renferme de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux, l'addition du carbonate de soude ne produit pas de précipité à froid ; il faut employer un excès de carbonate alcalin assez fort pour qu'en portant la liqueur à l'ébullition, l'ammoniaque soit entièrement expulsée, et en même

Digitized by Google

temps pour que l'acide du sel de zinc soit saturé par l'alcali du carbonate. Il est presque toujours impossible de régler convenablement la proportion du carbonate alcalin ; on emploie le plus ordinairement le réactif en petit excès, et la précipitation de l'oxyde de zinc n'est pas rigoureusement complète.

On voit, d'après ce qui précède, que la précipitation du zinc à l'état d'hydrocarbonate, par l'emploi des carbonates alcalins, présente des difficultés analogues à celles que nous avons signalées pour la magnésie ; elles sont même plus grandes, puisque par fusion l'oxyde de zinc se combine partiellement avec l'alcali du carbonate, ce qui n'a pas lieu pour la magnésie.

Phosphate. — Lorsqu'on verse du phosphate de soude dans un sel neutre de zinc, en dissolution un peu étendue, on obtient un précipité blanc, très-gélatineux, de phosphate de zinc ; ce précipité n'est pas nettement insoluble dans l'eau ; il se dissout en partie dans un excès de phosphate de soude ; la liqueur laisse déposer, par évaporation lente, des cristaux de phosphate double d'oxyde de zinc et de soude. Il est aisément soluble dans les acides étendus, dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux.

Les liqueurs ammoniacales qui contiennent de l'acide phosphorique et de l'oxyde de zinc, laissent déposer des cristaux très-petits, et imparfaitement définis, de phosphate double d'oxyde de zinc et d'ammoniaque, lorsqu'on laisse l'ammoniaque en excès se vaporiser lentement. La composition des cristaux est analogue à celle du phosphate double de magnésie et d'ammoniaque ; lorsqu'on les chauffe au rouge, ils perdent la totalité de l'ammoniaque ; la matière calcinée ne contient que du phosphate de zinc, $PO^5.2ZnO$.

Arséniate. — L'arséniate obtenu par double décomposition a des caractères analogues à ceux du phosphate : il est peut-être un peu plus soluble dans les dissolutions des sels alcalins. L'arséniate double d'oxyde de zinc et d'ammoniaque est entièrement soluble dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux : chauffé jusqu'au rouge, il abandonne la totalité de l'ammoniaque, mais il y a, pendant la calcination, décomposition partielle de l'acide arsénique ; le résidu n'a pas une composition définie.

Caractères généraux. — Nous exposerons les principaux caractères des sels de zinc en dissolution, en prenant pour exemple

Digitized by Google

l'azotate de zinc ; nous admettrons, de plus, que la liqueur est faiblement acide et un peu étendue.

Une dissolution de potasse, versée progressivement dans cette liqueur, produit d'abord un précipité blanc, volumineux et gélatineux, d'oxyde de zinc hydraté. Le précipité se redissout assez facilement dans un excès de la dissolution alcaline.

Lorsqu'on porte cette liqueur à l'ébullition, on voit se former un précipité blanc, beaucoup moins gélatineux que le premier : il se redissout à mesure que la liqueur se refroidit. Le précipité produit par l'ébullition prolongée de la liqueur alcaline, séparé par décantation, et lavé pendant longtemps à l'eau bouillante, retient une assez forte proportion d'alcali.

Dans le cas où la liqueur acide contient des oxydes métalliques insolubles dans une dissolution de potasse, on ne parvient jamais à redissoudre la totalité de l'oxyde de zinc, même en faisant agir l'alcali en très-grand excès. Il est donc bien rare qu'on puisse utiliser dans les analyses la solubilité de l'oxyde de zinc dans une dissolution de potasse : dans aucun cas on ne doit chercher à se servir de la précipitation de l'oxyde de zinc par l'ébullition d'une liqueur alcaline, car la précipitation de l'oxyde de zinc est seulement partielle.

Les carbonates neutres alcalins produisent un précipité blanc, gélatineux et volumineux, d'hydrocarbonate, partiellement soluble dans un excès de réactif. Lorsqu'on porte à l'ébullition une dissolution de carbonate alcalin, contenant une certaine quantité d'hydrocarbonate de zinc, il se produit un précipité blanc, mais la liqueur retient toujours une proportion appréciable d'oxyde de zinc.

Ainsi que nous l'avons déjà dit précédemment, on n'obtient la précipitation complète du zinc à l'état d'hydrocarbonate qu'en employant la quantité de carbonate alcalin presque strictement nécessaire pour saturer l'acide de la liqueur : il faut, de plus, dans le cas spécial que nous considérons maintenant, porter pendant quelques heures le liquide à une température voisine de 100 degrés, afin de décomposer les bicarbonates qui prennent naissance en raison de l'acidité de la liqueur. L'hydrocarbonate de zinc est, en effet, bien plus soluble dans les bicarbonates alcalins que dans les carbonates neutres.

L'ammoniaque produit d'abord un précipité blanc, gélatineux,

Digitized by Google

d'oxyde de zinc hydraté, tenant probablement un peu d'ammoniaque en combinaison. Le précipité se redissout très-rapidement dans un excès d'ammoniaque ; il reparaît lorsqu'on fait chauffer pendant longtemps à l'ébullition. Ce nouveau précipité se redissout pendant le refroidissement de la liqueur, pourvu que la totalité de l'ammoniaque n'ait pas été chassée par la chaleur, ou bien lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à mesure que la liqueur se refroidit.

Lorsque la liqueur proposée contient une quantité d'acide libre, telle que l'oxyde de zinc puisse passer en totalité à l'état de sel double ammoniacal, par la saturation de l'acide libre par l'ammoniaque, le réactif ne produit aucun précipité ; on peut même faire chauffer la liqueur à une température voisine de 100 degrés, et pendant plusieurs heures, sans qu'il se forme de précipité.

En évaporant à sec la dissolution ammoniacale qui renferme l'azotate double, et en chauffant le résidu au-dessus de 100 degrés, on détermine la décomposition totale de l'azotate d'ammoniaque : la matière desséchée ne contient que l'azotate de zinc, partiellement décomposé dans le cas où la calcination a été terminée à près de 200 degrés ; en reprenant par l'eau, on dissout la matière, en totalité ou en partie. En ajoutant de l'azotate d'ammoniaque, et en faisant chauffer à 100 degrés, on redissout aisément la totalité de l'oxyde de zinc.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte tout à fait comme l'ammoniaque ; le réactif produit un précipité blanc d'hydrocarbonate, dans une liqueur renfermant très-peu d'acide libre. Le précipité se redissout rapidement dans un excès de carbonate d'ammoniaque ; la dissolution se trouble à l'ébullition. Il ne se forme aucun précipité dans une liqueur contenant un excès suffisant d'acide azotique.

Une dissolution de cyanure de potassium produit un précipité blanc de cyanure de zinc, entièrement soluble dans un excès de réactif. Cette nouvelle dissolution contient le zinc dans un état chimique tout spécial, car elle n'est pas troublée par l'ammoniaque et par le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'action des prussiates sur les sels de zinc n'est un peu nette qu'en présence de l'acide chlorhydrique et en l'absence de l'acide azotique.

Digitized by Google

Le prussiate jaune produit un précipité blanc qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu. La liqueur devient bleue lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique un peu concentré; mais la coloration est due à l'action de l'acide sur le réactif.

Le prussiate rouge ne produit un précipité que dans une liqueur chlorhydrique à peu près neutre; le précipité, d'un jaune orangé, se dissout aisément dans un faible excès d'acide chlorhydrique.

Le phosphate et l'arséniate de soude produisent des précipités blancs, gélatineux et volumineux, dans les dissolutions neutres; ces précipités se dissolvent rapidement dans les acides, même très-étendus, dans l'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux, dans les dissolutions de potasse et de soude.

Lorsqu'on verse l'un des deux réactifs, phosphate ou arséniate de soude, dans une liqueur azotique fortement acide, contenant de l'azotate de zinc, et lorsqu'on sature ensuite l'acide par l'ammoniaque, il ne se produit pas de précipité; en concentrant la liqueur ammoniacale et en laissant ensuite refroidir, on voit se déposer sur les parois des vases dans lesquels on opère des cristaux imparfaits, transparents et un peu gélatineux, de phosphate ou d'arséniate double d'oxyde de zinc et d'ammoniaque, entièrement et très-facilement solubles dans l'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux et dans les acides.

L'acide oxalique en dissolution un peu étendue, versé en petite quantité dans un sel neutre de zinc, produit un précipité blanc d'oxalate de zinc, soluble dans un excès d'acide oxalique, dans l'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux et dans les alcalis caustiques. Il ne se produit pas dans les liqueurs acides. L'oxalate neutre de zinc n'est un peu nettement insoluble que dans l'eau, ce qui empêche d'utiliser son insolubilité dans les analyses.

Ainsi que nous venons de le dire, l'oxalate de zinc est entièrement soluble dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux; cette solubilité perd beaucoup de sa netteté lorsque la liqueur proposée contient, avec l'oxyde de zinc, un autre oxyde formant avec l'acide oxalique un sel insoluble dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. L'oxalate insoluble retient une proportion très-notable d'oxalate de zinc, même après des lavages longtemps prolongés, faits avec de l'eau chargée d'ammoniaque et d'un sel ammoniacal.

Lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans une liqueur

Digitized by Google

chlorhydrique très-fortement acide, il ne se produit pas de précipité; on voit seulement, au bout d'un certain temps, se déposer du soufre très-divisé, provenant de l'action de l'air sur le réactif. Au contraire, lorsque la liqueur proposée ne renferme pas un grand excès d'acide chlorhydrique libre, l'hydrogène sulfuré produit un précipité blanc de sulfure de zinc, lequel se rassemble très-lentement, et se dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré lorsqu'on le fait chauffer avec de l'acide chlorhydrique un peu concentré.

La précipitation du zinc à l'état de sulfure n'est jamais complète, alors même qu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution neutre et très-étendue de chlorure de zinc.

La précipitation est encore bien plus incomplète en présence de l'acide azotique. Au contraire, dans une liqueur très-étendue, ne contenant pas d'autre acide libre que l'acide acétique, et de plus à peine acidulée par cet acide, l'hydrogène sulfuré précipite rapidement la totalité du zinc à l'état de sulfure. Ce précipité, très-volumineux et gélatineux, est très-altérable à l'air, et il est extrêmement difficile de le recueillir complétement sur un filtre. Il ne faut jamais perdre de vue, dans les opérations analytiques, que l'hydrogène sulfuré précipite avec facilité une partie du zinc, même en présence de l'acide chlorhydrique libre, et que la précipitation ne peut être complète que dans les dissolutions qui ne renferment pas d'autre acide libre que l'acide acétique.

De plus, lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une liqueur chlorhydrique qui renferme de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc, le sulfure de cuivre entraîne une proportion considérable de sulfure de zinc; mais, même dans ce cas, la liqueur acide, si étendue et si peu acide qu'elle soit, retient une certaine quantité de chlorure de zinc.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, agissant sur une liqueur neutre ou ammoniacale, produit un précipité blanc de sulfure de zinc, bien plus gélatineux et plus volumineux que celui qui est produit par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acidulée par l'acide acétique. Lorsqu'on cherche à recueillir le précipité sur un filtre, peu de temps après sa production, il passe en grande partie à travers les pores du papier. Il faut attendre pour le filtrer qu'il soit parfaitement rassemblé et surmonté d'une liqueur tout à fait claire; il faut même décanter cette liqueur et faire passer le pré-

Digitized by Google

cipité, aussi rapidement que possible, sur un très-grand filtre, en évitant avec le plus grand soin le contact de l'air.

On ne doit jamais laver le sulfure de zinc qui a été reçu sur un filtre ; dans les cas où le lavage est indispensable, on procède exclusivement par décantations, en employant de l'eau chargée de sulfhydrate. Le sulfure de zinc n'est pas notablement soluble dans le sulfhydrate ; mais les difficultés de la filtration sont telles que plusieurs chimistes ont admis cette solubilité.

Les matières organiques retardent, en général, beaucoup le dépôt du sulfure de zinc précipité par le sulfhydrate, mais elles n'empêchent presque jamais la précipitation d'être complète. Matières organiques.

Les matières organiques troublent beaucoup la plupart des réactions que nous avons exposées ; elles empêchent la précipitation par les carbonates alcalins, par le phosphate et par l'arséniate de soude.

Chalumeau. — L'oxyde de zinc, chauffé seul à la flamme extérieure, sur une feuille de platine, ou même sur le charbon, n'éprouve aucune altération ; il prend une couleur jaune plus ou moins foncée tant qu'il est porté à une température élevée, il redevient blanc par refroidissement.

A la flamme intérieure, l'oxyde est réduit progressivement ; la réduction est bien plus rapide sur le charbon que sur la feuille de platine ; les vapeurs de zinc métallique s'oxydent au contact de l'air ; l'oxyde ainsi reproduit se dépose autour du point chauffé par le chalumeau, en formant une auréole qui est d'abord d'un jaune foncé, et qui devient blanche par refroidissement.

Avec le borax et avec le sel de phosphore, l'oxyde de zinc, chauffé à la flamme extérieure, entre assez difficilement en fusion parfaite ; on n'obtient une perle bien transparente et incolore qu'en employant un assez grand excès de réactif. La perle est un peu jaunâtre tant qu'elle est en fusion ; elle devient souvent blanche et opaque par refroidissement, lorsque la quantité d'oxyde de zinc est un peu grande.

A la flamme intérieure et sur le charbon, il y a réduction lente de l'oxyde métallique, et production de l'auréole d'oxyde de zinc autour du point chauffé : la réduction est moins difficile lorsqu'on emploie le borax que dans le cas où on chauffe l'oxyde de zinc mélangé avec le sel de phosphore.

Digitized by Google

Les sels de zinc chauffés avec la soude, sur le charbon et à la flamme intérieure, sont décomposés, et l'oxyde de zinc est réduit au moins en partie ; cette réduction est mise en évidence par la formation de l'auréole autour du point chauffé.

Lorsqu'on chauffe à la flamme extérieure l'oxyde de zinc imprégné d'une dissolution d'azotate de cobalt, on observe que l'oxyde se colore en vert très-beau : la coloration n'est appréciable qu'après refroidissement lorsqu'on n'a employé qu'une quantité très-faible du sel de cobalt.

On fait très-facilement apparaître cette coloration verte sur l'auréole d'oxyde de zinc, qu'on obtient en chauffant sur le charbon et à la flamme intérieure l'oxyde ou les sels de zinc, seuls ou mélangés avec de la soude, du borax, du sel de phosphore. C'est là le caractère qui distingue l'auréole d'oxyde de zinc des auréoles blanches après refroidissement, qui sont produites par d'autres métaux. Il faut cependant faire une exception pour l'étain et pour l'antimoine, dont les oxydes sont également colorés en vert lorsqu'on les chauffe à la flamme extérieure, après les avoir imprégnés d'une dissolution d'azotate de cobalt.

§ 2. — Dosage du zinc.

Le dosage du zinc peut être fait avec une exactitude suffisante dans un assez grand nombre de cas ; mais il présente quelquefois des difficultés très-grandes ; nous en avons donné un exemple dans le chapitre précédent, en décrivant les procédés d'analyse de quelques alliages.

Lorsque le dosage du zinc est possible, on pèse le métal à l'état d'oxyde de zinc ; on emploie, suivant les circonstances, divers procédés de précipitation. Plusieurs chimistes recommandent d'obtenir une liqueur acide, azotique ou chlorhydrique, ne contenant pas d'autre oxyde fixe, et d'employer le carbonate de soude pour la précipitation : ce procédé est d'une application très-délicate ; nous le décrirons cependant, afin de mettre en évidence les causes d'erreurs auxquelles on s'expose. Nous employons de préférence la précipitation du zinc à l'état de sulfure, soit par le sulfhydrate agissant sur une liqueur ammo-

Digitized by Google

macale, soit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution très-étendue, faiblement acidulée par l'acide acétique.

Carbonate de soude. — Nous admettons que la liqueur proposée, à peu près neutre, contient seulement de l'azotate ou du chlorure de zinc.

On verse peu à peu dans cette liqueur étendue une dissolution faible de carbonate de soude, jusqu'au moment où le réactif ne produit plus de précipité bien évident; on porte à l'ébullition pendant plusieurs heures, et on laisse la liqueur s'éclaircir par refroidissement. On verse de nouveau du carbonate de soude, et on fait encore chauffer à l'ébullition. On cesse d'ajouter du carbonate alcalin lorsque ce réactif ne produit plus de précipité.

En procédant ainsi par additions successives de carbonate alcalin, on cherche à n'employer que la quantité de réactif strictement suffisante pour produire la précipitation du zinc à la température de l'ébullition, en évitant la formation de bicarbonate de soude. C'est là, d'après les explications que nous avons données dans le paragraphe précédent, la condition essentielle de la précipitation totale du zinc à l'état d'hydrocarbonate.

On lave le précipité par décantations, en faisant chaque fois chauffer à l'ébullition. On doit prolonger beaucoup ces lavages, car l'hydrocarbonate retient avec énergie une quantité fort appréciable des sels alcalins : on ne parvient même à les dissoudre à peu près en totalité qu'en recommençant les lavages à l'eau bouillante, après avoir fait sécher le précipité à 100 degrés.

On reçoit alors l'hydrocarbonate sur un filtre; on sèche à 100 degrés; on sépare autant que possible du papier; on brûle le papier seul dans une capsule de platine; on réunit l'hydrocarbonate aux cendres du papier, et on calcine pendant dix ou douze minutes au rouge vif. On pèse l'oxyde de zinc dès qu'il est refroidi.

Causes d'erreur. — Les principales difficultés que présente l'application de ce procédé sont d'obtenir la précipitation complète, et d'enlever à l'hydrocarbonate de zinc la totalité du carbonate alcalin.

Lorsqu'on emploie un excès, même très-faible, de carbonate de soude, il reste un peu d'oxyde de zinc en dissolution; lorsqu'on n'a pas la précaution que nous avons recommandée de

Digitized by Google

laver l'hydrocarbonate par décantations, avant et après dessiccation à 100 degrés, l'oxyde de zinc calciné retient un peu de soude.

A ces difficultés répondent deux causes d'erreur de sens contraires : c'est à la compensation des erreurs commises qu'on doit attribuer l'exactitude des résultats obtenus dans les expériences de vérification. Lorsqu'on applique le procédé de dosage à une liqueur un peu acide, on n'arrive presque jamais à éviter un petit excès de carbonate de soude ; on doit, par conséquent, trouver un poids trop faible d'oxyde de zinc lorsque les lavages du précipité sont faits avec les soins convenables.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — On se sert ordinairement du sulfhydrate d'ammoniaque pour précipiter à l'état de sulfure le zinc contenu dans une dissolution ammoniacale. Il est essentiel que la liqueur ne renferme aucun autre oxyde métallique ; l'application du procédé est même assez pénible lorsque la liqueur renferme des alcalis et des terres alcalines.

Supposons qu'il s'agisse de doser le zinc dans une dissolution qui contienne seulement de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique, de l'oxyde de zinc et de l'ammoniaque.

On verse dans la liqueur ammoniacale, très-étendue, du sulfhydrate d'ammoniaque en excès ; on bouche la fiole, et on attend que le sulfure de zinc soit nettement rassemblé. Ce dépôt exige presque toujours un temps considérable ; la liqueur reste quelquefois trouble pendant plus de vingt-quatre heures.

On décante la liqueur claire, on la remplace par de l'eau faiblement chargée de sulfhydrate ; on agite vivement pendant quelques minutes ; on bouche la fiole et on attend que le sulfure de zinc soit de nouveau nettement déposé. On continue à laver le sulfure par décantations, avec de l'eau chargée de sulfhydrate, jusqu'à ce qu'on puisse espérer que le précipité ne retient plus par adhérence une quantité notable d'azotate ou de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce résultat n'est pas atteint facilement, parce que le sulfure de zinc est extrêmement gélatineux et volumineux.

On fait passer le plus rapidement possible le sulfure sur un très-grand filtre, en le maintenant constamment recouvert de sulfhydrate étendu. On fait sécher rapidement le filtre ; on sépare le sulfure du papier ; on brûle ce dernier dans une capsule de porcelaine. Le sulfure se contracte beaucoup par dessiccation, et on

Digitized by Google

parvient ordinairement à le séparer presque complétement du filtre; on n'a pas à craindre que la combustion du papier, imprégné d'une quantité très-faible de sulfure de zinc, occasionne une perte appréciable.

On réunit le sulfure aux cendres du filtre dans la capsule de porcelaine ; on ferme presque exactement la capsule avec un couvercle de terre réfractaire, ou avec une feuille de platine ; on l'introduit sous le moufle chauffé au rouge ; on ferme le moufle avec une brique. Les positions de la brique et de la capsule doivent être telles que la capsule ne se trouve pas dans le courant d'air aspiré par les ouvertures du moufle.

En prenant ces précautions on parvient à ralentir beaucoup l'oxydation du sulfure métallique ; l'air n'arrivant sur le sulfure qu'en quantité très-limitée, presque tout le soufre est expulsé à l'état d'acide sulfureux ; il ne se forme pas, ou bien il ne se produit que très-peu de sulfate de zinc.

Après avoir laissé la capsule sous le moufle pendant une demi-heure, on retire la capsule ; on fait passer la matière contenue, qui est déjà presque entièrement de l'oxyde de zinc, dans une capsule de platine ; on recouvre la capsule d'une feuille de platine ; on l'introduit sous le moufle ; on ferme le moufle, et on chauffe aussi fortement que possible pendant vingt minutes environ. On laisse refroidir, et on pèse. La matière grillée est de l'oxyde de zinc à très-peu près pur; on peut admettre qu'elle contient 80,26 pour 100 de zinc métallique.

Observation. — La méthode que nous venons d'exposer peut conduire à un résultat très-inexact, lorsqu'on néglige les précautions que nous avons recommandées pour le lavage et pour le grillage.

En effet, lorsque le lavage n'est pas suffisamment prolongé, le sulfure de zinc retient une proportion un peu grande d'azotate ou de chlorhydrate d'ammoniaque. Dans les premiers moments du grillage, l'azotate d'ammoniaque se décompose avec décrépitation; on doit craindre qu'une partie du sulfure soit entraînée en dehors de la capsule ; ou bien le chlorhydrate d'ammoniaque, agissant sur le sulfure de zinc, produit une certaine quantité de chlorure de zinc qui se volatilise.

Lorsque le sulfure n'a pas été convenablement lavé et qu'on le grille avec admission facile de l'air, il se forme du sulfate de

Digitized by Google

zinc et du sulfate d'ammoniaque qui ne sont pas, ou ne sont que très-incomplétement décomposés dans la seconde partie du grillage, pendant la calcination dans une capsule de platine. Le poids de la matière grillée est trop fort, puisque cette matière contient, outre l'oxyde de zinc, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque.

Ainsi, lorsqu'on emploie le sulfhydrate pour la précipitation, on est exposé à deux causes d'erreur de sens contraires ; mais ces causes d'erreur peuvent être écartées par des soins convenables apportés aux diverses opérations. La partie la plus difficile de la méthode est le grillage du sulfure : l'oxyde retient fréquemment un peu d'acide sulfurique et d'ammoniaque, ce qui fait évaluer trop haut la teneur en zinc de la liqueur proposée.

Il est toujours prudent de vérifier, après la pesée de l'oxyde de zinc, que cet oxyde ne retient que des traces d'acide sulfurique. On le dissout dans l'acide chlorhydrique ; on étend d'eau et on verse un peu de chlorure de barium ; s'il ne se produit, au bout de quelques heures, qu'un trouble très-léger, on peut admettre que l'oxyde de zinc est suffisamment pur. Lorsque, au contraire, il se forme un précipité appréciable de sulfate de baryte, on doit peser le sulfate, calculer l'acide sulfurique correspondant, et retrancher son poids de celui de la matière grillée.

On obtient ainsi pour l'oxyde de zinc un nombre moins inexact, mais on n'en doit pas moins considérer le dosage du zinc comme très-incertain ; l'oxyde obtenu par le grillage du sulfure renfermant de l'acide sulfurique, on doit craindre qu'il contienne du sulfate d'ammoniaque ; d'après la correction que nous venons d'indiquer, l'ammoniaque est comptée comme oxyde de zinc.

Lorsque la liqueur ammoniacale proposée renferme de l'acide sulfurique, il est indispensable de prolonger beaucoup les lavages, et d'enlever complétement au sulfure de zinc les sels ammoniacaux contenus dans la liqueur dont il est imprégné au moment de sa formation. Si, en effet, on laisse un peu de sulfate d'ammoniaque dans le sulfure de zinc, ce sulfate résiste à la chaleur, et se retrouve en partie dans la matière grillée.

Des lavages très-prolongés sont encore indispensables lorsque la liqueur proposée renferme des alcalis fixes. Le sulfure de zinc étant très-gélatineux, on n'arrive à lui enlever les sels alcalins dont il est imprégné qu'en multipliant les décantations. Cette précaution ne suffit même pas toujours : ainsi, par exemple,

Digitized by Google

lorsque la liqueur ammoniacale contient une forte proportion de chlorure de sodium ou de potassium, le sulfure de zinc précipité par le sulfhydrate, lavé à quinze ou seize reprises par décantation, retient encore une proportion très-appréciable de chlorure alcalin, lors même qu'on opère dans une fiole de 3 ou 4 litres, et qu'on a l'attention de la remplir presque entièrement après chaque décantation.

Pour obtenir le sulfure tout à fait exempt de sel alcalin, il faut opérer d'une manière un peu différente : après avoir fait de cinq à six décantations, on dissout le sulfure de zinc dans l'acide chlorhydrique; on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque, et on recommence le lavage du sulfure de zinc par décantations. Le nouveau précipité est imprégné d'une quantité très-faible de chlorure alcalin, et son lavage ne présente plus une difficulté aussi grande.

On doit suivre la même marche lorsque la liqueur proposée renferme des terres alcalines; mais il faut en outre prendre les plus grandes précautions pour éviter le contact de l'air avec la liqueur ammoniacale. On a toujours à craindre la formation du carbonate d'ammoniaque, et la précipitation d'une partie des terres alcalines à l'état de carbonates. Du reste, on arrive plus sûrement au dosage du zinc en le précipitant à l'état de sulfure par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une liqueur acétique.

Hydrogène sulfuré. — Supposons qu'il s'agisse d'une dissolution ammoniacale ne contenant que de l'oxyde de zinc, de l'ammoniaque, de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique. On sature l'ammoniaque libre par l'acide acétique; on ajoute un excès très-faible de cet acide; on étend de beaucoup d'eau, et on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur émette une odeur très-forte; on bouche la fiole et on laisse en repos pendant au moins vingt-quatre heures. Le zinc est lentement, mais complétement précipité à l'état de sulfure; la liqueur, d'abord trouble, s'éclaircit peu à peu, à mesure que le sulfure se rassemble au fond de la fiole.

Le sulfure ainsi obtenu est un peu moins gélatineux que celui qui est produit par le sulfhydrate dans une liqueur ammoniacale; cependant son lavage offre les mêmes difficultés. Il faut procéder par décantations, en employant de l'eau chargée d'hydrogène

Digitized by Google

sulfuré, et prolonger les lavages assez longtemps pour dissoudre la totalité des sels ammoniacaux dont le précipité est d'abord imprégné. On reçoit ensuite le sulfure sur un grand filtre; on le préserve du contact de l'air pendant la filtration, en le maintenant constamment recouvert d'un peu d'eau chargée d'hydrogène sulfuré. On fait sécher à 100 degrés; on transforme enfin le sulfure en oxyde par grillage sous le moufle. On doit prendre pour le grillage toutes les précautions que nous avons déjà indiquées, afin d'obtenir l'oxydation complète du zinc, en évitant le plus possible la formation du sulfate de zinc.

Cette méthode de précipitation du zinc à l'état de sulfure a sur la précédente un avantage très-marqué; le sulfure ne retient plus que des traces de sels ammoniacaux lorsqu'il a été lavé avec les soins convenables; on n'a pas à craindre qu'il se forme pendant le grillage une proportion appréciable de sulfate d'ammoniaque. Après avoir pesé le sulfure grillé, on le dissout dans l'acide chlorhydrique; on verse du chlorure de barium dans la liqueur acide; s'il se forme un précité notable, on pèse le sulfate de baryte; on calcule l'acide sulfurique contenu, et on retranche son poids de celui du sulfure de zinc grillé. La différence entre ces deux nombres donne très-exactement l'oxyde de zinc pur. On peut affirmer, en effet, que l'acide sulfurique que contient le sulfure grillé se trouve en entier à l'état de sulfate de zinc.

Le lavage du sulfure de zinc est donc relativement plus important que le grillage, puisque la formation d'une certaine quantité de sulfate dans cette dernière opération n'empêche pas d'obtenir une assez grande exactitude pour le dosage. Il vaut bien mieux, du reste, conduire le grillage de manière à prévenir la formation du sulfate de zinc, et le terminer à une température assez élevée pour décomposer au moins la majeure partie du sulfate qui a pu se former.

Nous examinerons maintenant un certain nombre de cas particuliers, afin de mettre en évidence les difficultés qu'offre la séparation du zinc d'avec les métaux qui l'accompagnent le plus ordinairement dans les minéraux et dans les produits d'art.

Oxyde de zinc. — Alcalis. — On a quelquefois à doser le zinc dans une liqueur acide ou ammoniacale, qui renferme des alcalis

Digitized by Google

fixes en proportion plus ou moins grande ; mais il est très-rarement nécessaire de déterminer en même temps l'oxyde de zinc et les alcalis.

Lorsqu'il faut doser seulement le zinc, on peut employer les trois méthodes que nous venons d'exposer ; nous préférons la dernière, la précipitation du zinc à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, agissant sur une liqueur très-étendue, acidulée par l'acide acétique, et ne contenant pas d'autre acide libre. En prolongeant les lavages par décantations, en répétant même la précipitation à deux ou trois reprises, on parvient toujours à obtenir le sulfure de zinc parfaitement débarrassé de tous les sels alcalins. En le grillant sous le moufle, avec les précautions précédemment indiquées, on obtient l'oxyde de zinc suffisamment pur. Les opérations sont longues et délicates, mais il est possible d'arriver au dosage à peu près exact du zinc.

Plusieurs chimistes préfèrent employer la précipitation par le carbonate de soude, ou par le sulfhydrate d'ammoniaque ; ces deux méthodes nous paraissent être d'une application plus difficile et plus délicate encore que la précipitation par l'hydrogène sulfuré. Mais lorsqu'il s'agit de procédés analytiques pour lesquels la réussite dépend à un si haut degré de l'habileté de l'opérateur, l'habitude acquise d'employer un des procédés est certainement la meilleure raison qu'on puisse donner de la préférence qu'on lui accorde.

Lorsqu'il est nécessaire de déterminer les alcalis et l'oxyde de zinc, les difficultés sont encore beaucoup plus grandes, et on n'a plus le choix entre les procédés de précipitation ; on ne peut employer que la précipitation à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré.

Supposons que la liqueur proposée contienne seulement des azotates alcalins et de l'azotate de zinc. On ajoute une quantité d'ammoniaque suffisante pour saturer l'acide azotique libre, et l'acide combiné avec l'oxyde de zinc ; on verse ensuite de l'acide acétique, en quantité telle que la liqueur soit très-faiblement acidulée ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en excès ; on lave par décantations le précipité de sulfure de zinc. La proportion des sels alcalins est ordinairement assez faible pour qu'il ne soit pas nécessaire de redissoudre le sulfure de zinc et de le précipiter de nouveau. Si les azotates alcalins sont en proportion un

Digitized by Google

peu forte, il faut faire au moins deux précipitations successives du zinc à l'état de sulfure. Après avoir lavé le sulfure de zinc, on le fait sécher à 100 degrés, et on le transforme en oxyde par grillage sous le moufle.

La détermination des alcalis est extrêmement pénible; ils sont contenus dans des liqueurs d'un volume considérable, renfermant des acides azotique et acétique, de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré. On évapore les liqueurs jusqu'à siccité; on chauffe très-modérément le résidu, à l'abri du contact de l'air, à la température strictement suffisante pour la décomposition ou pour la volatilisation des sels ammoniacaux. S'il se forme un dépôt notable de soufre pendant l'évaporation, il est nécessaire de le séparer par filtration.

Lorsqu'on néglige cette filtration, le soufre reste avec les azotates alcalins, modérément chauffés (à 110 ou à 115 degrés au plus); il faut alors dissoudre les azotates dans l'eau, filtrer la dissolution et l'évaporer à siccité. Les opérations sont ainsi rendues plus longues, et on peut craindre qu'il se produise un peu d'acide sulfurique pendant la calcination, bien qu'elle soit faite à une température peu élevée.

Les azotates alcalins desséchés sont transformés en oxalates par l'action répétée de l'acide oxalique; les oxalates sont décomposés par calcination au rouge dans une capsule de platine tarée ou pesée avec exactitude. On pèse les carbonates alcalins dans la capsule; on les dissout dans une très-petite quantité d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; on ajoute du chlorure de platine et de l'alcool; on pèse le chlorure double de platine et de potassium; d'après son poids, on calcule la potasse; on évalue enfin la soude par différence, d'après le poids des carbonates alcalins.

Les nombres obtenus pour les alcalis sont un peu incertains; on doit toujours craindre qu'il se forme un peu d'acide sulfurique lorsqu'on n'a pas chassé complétement l'hydrogène sulfuré et séparé le soufre par filtration, avant de terminer l'évaporation des liqueurs acétiques. Quelquefois on hésite à effectuer cette filtration, en raison du volume considérable des liqueurs, et du temps qu'exige le lavage du filtre. En outre, il est difficile de ne pas perdre un peu des sels alcalins dans l'évaporation des liqueurs très-étendues, et dans la décomposition des sels ammoniacaux.

Digitized by Google

En opérant sur une liqueur contenant de l'acide chlorhydrique, on n'est pas exposé à la formation de l'acide sulfurique, alors même qu'on néglige de séparer le soufre déposé dans la liqueur acétique pendant l'évaporation ; mais les pertes de chlorures alcalins sont très-fortes ; ces chlorures sont entraînés en assez grande quantité par la vapeur d'eau pendant l'évaporation, et par la vapeur de sel ammoniac pendant la calcination. Il n'est plus nécessaire de faire intervenir l'acide oxalique ; on peut peser les deux chlorures alcalins, doser la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium, et faire l'évaluation de la soude par différence d'après le poids des deux chlorures. La dernière partie des opérations se trouve ainsi notablement simplifiée.

Les nombres obtenus ne donnent pour les alcalis qu'une approximation très-douteuse, à cause des pertes qui sont faites dans l'évaporation et dans la calcination, en sorte qu'il faut éviter d'avoir à opérer sur une liqueur chlorhydrique ; c'est toujours sur une liqueur azotique qu'on doit effectuer la séparation de l'oxyde de zinc et des alcalis fixes.

Observation. — On ne doit pas employer le sulfhydrate d'ammoniaque pour précipiter le zinc à l'état de sulfure, lorsqu'il est nécessaire de déterminer les alcalis. En effet, la précipitation et le lavage du sulfure de zinc exigent une quantité très-considérable de sulfhydrate d'ammoniaque ; on serait donc conduit à chercher les alcalis dans les liqueurs très-étendues, contenant une énorme proportion de sels ammoniacaux ; on perdrait une fraction très-grande des alcalis pendant l'évaporation de ces liqueurs et pendant la calcination du résidu. Le sulfhydrate ne peut être employé comme agent de précipitation du zinc que dans le cas où les alcalis ne doivent pas être dosés.

Oxyde de zinc.—Terres alcalines.—Alumine.—Dans l'examen des minerais de zinc, on a fréquemment dans une liqueur acide, l'oxyde de zinc, la chaux, la magnésie, l'alumine et très-rarement d'autres terres alcalines ou d'autres terres. Considérons seulement le cas qui se présente le plus ordinairement, une liqueur azotique ou chlorhydrique, contenant de l'oxyde de zinc, de la chaux, de la magnésie.

On verse dans la liqueur une certaine quantité (de 50 à 60 centimètres cubes) d'acide acétique ; on ajoute peu à peu de l'am-

Digitized by Google

moniaque, de manière à ne laisser dans la liqueur qu'une très-faible proportion d'acide libre, et on étend d'eau. On obtient ainsi une dissolution très-étendue, faiblement acidulée, et ne contenant pas d'autre acide libre que l'acide acétique. On fait arriver de l'hydrogène sulfuré en excès; on laisse le gaz agir pendant au moins vingt-quatre heures; on lave le sulfure de zinc avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide acétique, et chargée d'hydrogène sulfuré.

Le zinc est entièrement précipité à l'état de sulfure; le précipité est imprégné, au moment de sa formation, d'une assez forte proportion de tous les sels que contient la liqueur acétique, sels ammoniacaux, sels de chaux et de magnésie. Il faut prolonger les lavages jusqu'à ce qu'on ait enlevé tous les sels que le sulfure retient seulement par adhérence. On reçoit ensuite le sulfure de zinc sur un filtre; on le fait sécher à 100 degrés; on transforme le sulfure en oxyde par grillage sous le moufle.

Pour déterminer la chaux et la magnésie qui sont contenues dans des liqueurs extrêmement étendues, on chauffe ces liqueurs à l'ébullition, afin d'expulser l'hydrogène sulfuré; on filtre, afin de séparer le soufre qui se rassemble par l'action de la chaleur; on concentre les liqueurs par évaporation; on sature l'acide acétique par l'ammoniaque, et on précipite successivement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude.

La détermination du zinc n'est pas rendue plus difficile par la présence des sels de chaux et de magnésie; on est seulement obligé de prolonger un peu les lavages. Les dosages des terres alcalines sont un peu plus longs que si on avait à doser les bases dans une liqueur ne contenant pas d'oxyde de zinc, mais on peut arriver au même degré d'exactitude.

Les opérations sont bien plus pénibles lorsque la liqueur proposée renferme en même temps de l'alumine et des terres alcalines; en suivant la marche que nous venons de tracer, on ne pourrait doser que le zinc. Nous exposerons la méthode qu'il convient de suivre, en supposant que la liqueur proposée contient de l'acide chlorhydrique.

On sature l'acide par l'ammoniaque, on ajoute ensuite un excès de réactif; on porte à l'ébullition.

L'alumine est précipitée, entraînant un peu d'oxyde de zinc,

Digitized by Google

de chaux et de magnésie; il se dépose un peu de carbonate de chaux, produit par le carbonate d'ammoniaque qui existe dans l'ammoniaque, ou qui se forme par l'acide carbonique de l'air.

On lave à plusieurs reprises le précipité par décantation, avec de l'eau faiblement ammoniacale : on doit prolonger les lavages, afin d'enlever au précipité la totalité des chlorures dont il est imprégné. On conserve les liqueurs ammoniacales décantées, qui contiennent la majeure partie de l'oxyde de zinc et des terres alcalines.

On dissout le précipité d'alumine dans l'acide azotique; on évapore à siccité; on fait chauffer le résidu vers 180 degrés, jusqu'à ce que l'azotate d'alumine soit entièrement décomposé; on traite le résidu calciné par une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, en faisant chauffer jusqu'à 100 degrés. L'alumine seule reste indissoute; l'oxyde de zinc, la chaux et la magnésie se dissolvent à l'état d'azotates. On pèse l'alumine après l'avoir lavée, séchée et calcinée au rouge.

On réunit toutes les liqueurs qui renferment l'oxyde de zinc et les terres alcalines, on les acidule par l'acide acétique, et on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré. On lave le sulfure de zinc avec les précautions que nous avons déjà indiquées; on le transforme en oxyde par grillage sous le moufle, et on pèse l'oxyde.

Pour les déterminations de la chaux et de la magnésie, on procède comme nous l'avons déjà dit : on expulse l'hydrogène sulfuré par la chaleur; on sépare le soufre par filtration; on concentre les liqueurs, on précipite la chaux par l'ammoniaque et par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude.

Oxyde de zinc. — Oxyde de manganèse. — Plusieurs minéraux du zinc contiennent du manganèse, mais ils renferment en même temps d'autres métaux; on n'a donc presque jamais à examiner une liqueur acide contenant seulement les oxydes de zinc et de manganèse; nous ne considérons ici une pareille liqueur que dans le but de montrer quelles difficultés présente la séparation des deux métaux.

On procède comme dans l'exemple précédent : on ajoute une certaine quantité d'acide acétique; on sature par l'ammoniaque

Digitized by Google

à très-peu près la totalité des acides; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur très-étendue, à peine acidulée par l'acide acétique. Le zinc seul est précipité à l'état de sulfure; le manganèse reste en totalité dissous, pourvu que l'hydrogène sulfuré soit en très-grand excès. On lave le sulfure de zinc par décantations, avec de l'eau presque saturée d'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on pense avoir enlevé au sulfure de zinc tous les sels dont il est imprégné au moment de sa précipitation, on le fait passer sur un filtre; on le fait sécher à 100 degrés; on le transforme en oxyde par grillage sous le moufle.

Pour le dosage du manganèse, on sature par l'ammoniaque l'acide acétique et l'hydrogène sulfuré que renferment les liqueurs décantées : le manganèse se précipite à l'état de sulfure; on lave le précipité par décantations, avec de l'eau très-faiblement chargée de sulfhydrate. On fait ensuite passer le sulfure sur un filtre, et on le transforme en oxyde rouge par grillage sous le moufle. Il est inutile de prolonger beaucoup le lavage du sulfure de manganèse, car il est produit dans une liqueur extrêmement étendue.

Observations. — Il est assez difficile de réussir, par cette méthode, la séparation des deux métaux : la précipitation du zinc à l'état de sulfure n'est complète que si la liqueur est très-étendue et à peine acidulée par l'acide acétique. Dans ces conditions, le manganèse est partiellement précipité lorsqu'il se trouve seul en dissolution, il est précipité dans une proportion un peu plus grande en présence du zinc; on ne parvient à redissoudre le sulfure de manganèse qu'en faisant agir pendant longtemps l'eau saturée d'hydrogène sulfuré. C'est là un dissolvant peu énergique du sulfure de manganèse, et il reste presque toujours un peu de sulfure de manganèse avec le sulfure de zinc; l'oxyde qu'on obtient par grillage est coloré en brun plus ou moins foncé.

La séparation des deux métaux peut être considérée comme suffisante lorsque la coloration brune de l'oxyde de zinc est très-faible; il faut recommencer les opérations quand l'oxyde est fortement coloré. D'un autre côté, le sulfure de zinc n'est pas rigoureusement insoluble dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, le sulfure de manganèse, précipité par le sulfhydrate, contient un peu de sulfure de zinc. L'oxyde rouge de manganèse est trop for-

Digitized by Google

tement coloré pour qu'on puisse reconnaître à sa couleur s'il renferme une proportion appréciable d'oxyde de zinc. Il est donc utile de vérifier le dosage du manganèse, en soumettant cet oxyde à l'action de l'hydrogène, au rouge très-vif : l'oxyde de zinc est réduit, le métal est volatilisé; on peut donc peser le protoxyde de manganèse parfaitement exempt de zinc.

Il faut ensuite comparer les poids de l'oxyde rouge et du protoxyde de manganèse, afin d'évaluer approximativement l'oxyde de zinc retenu par l'oxyde rouge. Cette évaluation est fort incertaine, car le mélange d'oxydes de manganèse et de zinc contient presque toujours une petite qnantité de sulfates.

Oxyde de zinc. — Oxyde de fer. — Nous devons examiner deux cas différents pour la détermination de l'oxyde de zinc en présence de l'oxyde de fer : 1° les deux oxydes sont contenus dans une liqueur azotique; 2° la liqueur acide contient de l'acide chlorhydrique.

Premier cas. — Liqueur azotique. — Nous supposons que la liqueur renferme seulement l'acide azotique, l'oxyde de fer et l'oxyde de zinc. On évapore à siccité; on chauffe progressivement le résidu à un degré de chaleur suffisant pour produire la décomposition de l'azotate de peroxyde de fer, à 170 ou à 200 degrés au plus. On maintient la capsule à cette température tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. La matière ainsi calcinée est un mélange de peroxyde de fer, d'oxyde de zinc et d'azotate de zinc; elle adhère au moins en partie aux parois de la capsule.

On sépare la plus grande partie de la matière avec une spatule de platine; on la pulvérise et on la fait passer dans une fiole un peu grande. On cherche ensuite à détacher le reste de la matière qui adhère aux parois de la porcelaine, en l'imprégnant d'un peu d'eau, et en frottant fortement avec le doigt. On fait encore passer cette partie dans la fiole.

Lorsqu'on ne parvient pas à nettoyer la capsule, on dissout les oxydes par l'acide azotique; on traite la liqueur acide par l'ammoniaque : l'oxyde de fer est précipité en totalité, entraînant un peu de zinc, mais en quantité tellement faible, qu'on peut la négliger. On reçoit l'oxyde de fer sur un filtre, on fait passer la liqueur ammoniacale dans la fiole qui contient la matière détachée de la capsule.

Digitized by Google

On ajoute une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque. On fait chauffer à près de 100 degrés pendant vingt-quatre heures. L'oxyde de fer reste seul insoluble; on le reçoit sur le filtre, sur lequel on a déjà recueilli l'oxyde précipité par l'ammoniaque. On lave l'oxyde de fer à l'eau bouillante, on le fait sécher à 100 degrés; on le calcine au rouge très-vif, et on le pèse.

Pour doser le zinc, on acidule par l'acide acétique la liqueur qui renferme les azotates de zinc et d'ammoniaque; on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré. On transforme le sulfure en oxyde, et on pèse cet oxyde.

Les deux dosages sont à peu près exacts lorsque l'oxyde de fer se trouve en quantité un peu faible; dans ce cas, en effet, il est possible de redissoudre la totalité de l'oxyde de zinc dans le traitement par l'azotate d'ammoniaque. Il n'en est pas de même lorsque le fer est en proportion très-forte; il est plus difficile de décomposer complétement l'azotate de peroxyde de fer par une calcination modérée; en traitant les azotates calcinés par l'azotate d'ammoniaque, on ne redissout pas la totalité de l'oxyde de zinc.

On peut cependant arriver à des nombres suffisamment exacts en soumettant le peroxyde de fer, calciné et pesé, à l'action de l'hydrogène pur et sec au rouge très-vif : on pèse le fer métallique après refroidissement dans l'hydrogène, ou bien on transforme le fer métallique en peroxyde, et on pèse le peroxyde. La différence entre les deux poids de l'oxyde de fer représente l'oxyde de zinc qui n'avait pas été dissous par l'azotate d'ammoniaque. A l'aide de ces opérations, on peut donc obtenir la détermination très-exacte du fer et corriger le nombre d'abord obtenu pour l'oxyde de zinc.

Second cas.— Liqueur chlorhydrique.— Nous admettons que la liqueur proposée ne renferme que des oxydes de fer et de zinc : on ajoute à la liqueur un grand excès d'ammoniaque; on porte à l'ébullition pendant plusieurs heures; on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre. L'oxyde de fer est entièrement précipité, mais il retient une proportion très-variable, toujours très-notable, d'oxyde de zinc; la majeure partie de l'oxyde de zinc reste dans la dissolution ammoniacale.

On doit faire subir au peroxyde de fer un traitement variable avec la nature du minerai qui est soumis à l'analyse.

Digitized by Google

Lorsqu'il s'agit d'un minerai de zinc, il importe principalement de déterminer le zinc avec exactitude, il faut achever la séparation des oxydes de fer et de zinc. Lorsqu'il s'agit d'un minerai de fer, on doit attacher une moins grande importance à la détermination exacte du zinc.

Dans ce dernier cas (minerai de fer), on calcine fortement le précipité produit par l'ammoniaque; on pèse le mélange de peroxyde de fer et d'oxyde de zinc; on le soumet ensuite à l'action d'un courant rapide d'hydrogène pur et sec, au rouge vif; on transforme le fer métallique en peroxyde, et on pèse ce dernier; on évalue par différence l'oxyde de zinc qui accompagnait le peroxyde de fer. On dose ensuite le zinc contenu dans la liqueur ammoniacale; on le précipite par l'hydrogène sulfuré, et on transforme le sulfure en oxyde. Le zinc est ainsi déterminé en deux parties.

Dans le premier cas (minerai de zinc), on sépare le peroxyde de fer du filtre, on brûle le papier dans une capsule de platine, et sous le moufle; on dissout le peroxyde et les résidus du filtre dans l'acide azotique; on évapore à siccité; on chauffe le résidu à 180 degrés environ, jusqu'à décomposition de l'azotate de peroxyde de fer; on traite le résidu par l'azotate d'ammoniaque à une température voisine de 100 degrés. On pèse le peroxyde de fer qui reste insoluble, après l'avoir lavé, séché et calciné. On réunit la liqueur ammoniacale à la dissolution d'azotate d'ammoniaque : on précipite le zinc à l'état de sulfure, et on le pèse à l'état d'oxyde.

Observations. — Lorsque le minerai proposé contient un peu de manganèse, l'oxyde de ce métal accompagne l'oxyde de fer dans toutes les opérations; on n'a donc pas à se préoccuper de la présence du manganèse pour la détermination du zinc. Lorsqu'on a calciné et pesé le peroxyde de fer, qui contient alors de l'oxyde rouge de manganèse, on cherche à constater la présence de cet oxyde, ou bien à évaluer sa proportion, par les méthodes que nous avons données dans le troisième volume.

Oxydes de zinc, de nickel et de cobalt. — Il est à peu près impossible d'effectuer la séparation nette de ces trois métaux; on peut seulement parvenir à évaluer approximativement le zinc qui accompagne quelquefois le nickel et le cobalt dans les minéraux

Digitized by Google

ou dans les alliages. Considérons comme exemple une liqueur azotique contenant les trois oxydes, et ne renfermant pas d'ammoniaque.

On verse dans la liqueur un grand excès de potasse pure : on fait chauffer à l'ébullition, et on fait arriver un courant de chlore jusqu'à peroxydation complète du cobalt et du nickel ; si à ce moment la dissolution ne contient plus une forte proportion d'alcali libre, on ajoute une nouvelle quantité de potasse, et on fait chauffer doucement. On lave longtemps le précipité par décantations, d'abord à froid, ensuite à la température de 100 degrés. On obtient ainsi : une liqueur alcaline qui renferme la majeure partie du zinc, dissous par l'alcali en excès ; les peroxydes de nickel et de cobalt, retenant une proportion appréciable d'oxyde de zinc.

Peroxydes. — On calcine et on pèse les peroxydes. Le poids obtenu comprend les oxydes de nickel et de cobalt, et l'oxyde de zinc. L'état d'oxydation du nickel et du cobalt est un peu incertain. L'incertitude est principalement pour le cobalt, car il est possible d'opérer de telle manière que le nickel soit presque entièrement à l'état de protoxyde.

On soumet ces oxydes à l'action de l'hydrogène, au rouge très-vif, en ayant l'attention de faire arriver le gaz avec une rapidité assez gande pour que tout l'oxyde de zinc soit réduit. On laisse refroidir dans l'hydrogène : tout le zinc a été expulsé ; il ne reste plus que le nickel et le cobalt.

On pèse les deux métaux ; mais leur poids ne permet pas d'obtenir pour l'oxyde de zinc, et par différence, une approximation suffisante, en raison de l'incertitude dans laquelle on se trouve relativement à l'état d'oxydation du cobalt dans les oxydes calcinés.

Il faut traiter les métaux par l'acide azotique, évaporer à siccité, calciner le résidu et peser les oxydes. On peut diriger la calcination de manière à obtenir le cobalt et le nickel à très-peu près au même état d'oxydation sous lequel ils se trouvaient dans la pesée des peroxydes calcinés. On peut, par suite, calculer l'oxyde de zinc, par différence, avec une assez grande approximation.

On procède ensuite à la séparation et aux dosages du nickel et du cobalt.

Digitized by Google

Liqueur alcaline. — On acidifie progressivement cette liqueur par l'acide chlorhydrique : on fait chauffer jusqu'à ce que tout le chlore ait été expulsé ; on ajoute de l'ammoniaque en certain excès ; on acidule par l'acide acétique, et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré ; on lave le précipité par décantations avec de l'eau acidulée par l'acide acétique et chargée d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de zinc a été précipité dans une liqueur qui renferme une très-forte proportion de sels alcalins ; il est impossible de lui enlever la totalité des sels dont il est imprégné, même en multipliant les décantations. Il est indispensable de redissoudre le sulfure dans l'acide chlorhydrique, de transformer de nouveau cette liqueur en une dissolution acidulée par l'acide acétique, ne contenant pas d'autre acide libre, et de répéter la précipitation par l'hydrogène sulfuré, et les lavages par décantations. Lorsque le sulfure est convenablement lavé, on le fait sécher à 100 degrés ; on le grille sous le moufle, et on pèse l'oxyde de zinc.

De toutes les méthodes qui ont été proposées jusqu'à présent, celle que nous venons d'exposer est la seule qui puisse donner les oxydes de nickel et de cobalt tout à fait exempts de zinc, et conduire à une évaluation approximative du zinc. Elle est d'une application très-pénible, car elle exige des lavages extrêmement prolongés ; elle a, de plus, le grave inconvénient de diviser en deux parties la détermination du zinc ; on ne pèse qu'une fraction du métal à l'état d'oxyde ; l'autre partie du métal est évaluée par différence.

Oxyde de zinc. — Oxyde de cuivre. — On a souvent à examiner des minéraux et des produits d'art qui contiennent du zinc et du cuivre. La séparation des deux métaux ne peut être faite rigoureusement que par une seule méthode, par la précipitation du cuivre à l'état de sulfocyanure.

Nous avons indiqué, dans le chapitre précédent, la marche qu'il convient de suivre dans l'analyse de quelques alliages ; nous exposerons maintenant les précautions qu'on doit prendre pour effectuer la séparation des deux métaux, et pour doser exactement le zinc. Nous prendrons pour exemple une liqueur chlorhydrique ne renfermant que le zinc et le cuivre.

La liqueur, rendue franchement acide, est chauffée jusque vers 60 degrés ; on fait arriver un courant rapide d'acide sulfu-

Digitized by Google

reux, et on verse du sulfocyanure. Le cuivre seul est précipité : on lave le sulfocyanure de cuivre, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre; on pèse le cuivre à l'état de sulfure, Cu^2S.

Les liqueurs décantées et filtrées contiennent de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfocyanhydrique, de l'acide sulfurique, de l'ammoniaque et de l'oxyde de zinc. On les porte à l'ébullition pour expulser l'acide sulfureux. L'acide sulfocyanhydrique est en même temps décomposé presque en totalité, avec dépôt de soufre. Les liqueurs sont fortement acides, et on n'a pas à craindre que le soufre soit accompagné d'un peu de sulfure de zinc; il est cependant très-prudent d'en faire la vérification. Après avoir séparé le soufre par filtration, après l'avoir bien lavé à l'eau bouillante, et séché à 100 degrés, on le brûle dans une capsule de porcelaine.

Dans le cas où le soufre laisse un résidu appréciable, on doit dissoudre ce résidu dans l'acide chlorhydrique et réunir la liqueur à celle dont le soufre a été séparé. On ajoute de l'ammoniaque en excès suffisant pour dissoudre la totalité de l'oxyde de zinc; on acidule par l'acide acétique; on précipite le zinc à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure doit être lavé très-longtemps par décantations, car il est essentiel de lui enlever la totalité des sels ammoniacaux dont il est imprégné. Lorsque le lavage est terminé, on procède à la transformation du sulfure en oxyde, et on pèse l'oxyde de zinc.

Les deux dosages sont fort exacts lorsque les opérations sont conduites avec les soins convenables.

Évaluation par liqueur titrée. — Le dosage du zinc dans les minerais exige beaucoup trop de temps et trop d'habileté de la part de l'opérateur, pour qu'on puisse l'adopter dans les usines pour l'examen des minerais. On a proposé divers procédés plus ou moins simples et rapides pour l'évaluation du zinc : nous n'en décrirons qu'un seul, celui qui est généralement admis par les propriétaires des usines qui achètent des minerais. Ce procédé est analogue à celui que nous avons décrit pour le cuivre.

Le minerai (ordinairement calamine calcinée, et plus rarement blende grillée) est traité par l'acide chlorhydrique; on verse de l'ammoniaque en excès dans la liqueur acide; on porte à l'ébullition, on filtre et on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale.

Digitized by Google

On admet que la dissolution ainsi obtenue renferme la totalité du zinc du minerai. Cela n'est pas exact, car le précipité produit par l'ammoniaque retient une proportion très-variable, mais presque toujours très-appréciable, d'oxyde de zinc. Il en résulte une perte qui est en général d'autant plus grande que le minerai contient une proportion plus forte d'oxyde de fer et d'alumine solubles dans l'acide chlorhydrique.

On verse dans la liqueur ammoniacale une dissolution titrée de protosulfure alcalin, en quantité strictement suffisante pour produire la précipitation totale du zinc à l'état de sulfure. On calcule la quantité de zinc contenue dans le minerai d'après le volume de la dissolution titrée qui a été employé.

Nous laisserons de côté la perte *variable* de zinc qui est faite dans la précipitation par l'ammoniaque, et nous considérerons seulement la liqueur ammoniacale. Les deux opérations, fixation du titre de la dissolution de sulfure alcalin, détermination du zinc contenu dans la liqueur ammoniacale, offrent une difficulté spéciale, résultant de la lenteur avec laquelle le sulfure de zinc se dépose.

Dissolution titrée. — On prépare une liqueur ammoniacale contenant un poids connu p de zinc pur : soit A le volume de la liqueur. La dissolution de sulfure de sodium est contenue dans une burette à bec et graduée. On verse cette dissolution dans la liqueur ammoniacale, tant qu'il se produit évidemment un précipité de sulfure de zinc. La difficulté commence au moment où on ne reconnaît plus si une goutte de la dissolution donne lieu à un trouble blanc. On a proposé divers procédés pour signaler le moment précis où la précipitation du zinc est complète : nous décrirons seulement deux de ces procédés.

1° On verse dans la liqueur, encore ammoniacale, dans laquelle la majeure partie du zinc est en suspension à l'état de sulfure, quelques gouttes d'une dissolution de perchlorure de fer : il se produit un dépôt de peroxyde de fer, qui n'est pas noirci par le contact du sulfure de zinc. On verse alors, par très-petites quantités à la fois, et à des intervalles de quatre à cinq minutes, la dissolution de sulfure alcalin, en lisant chaque fois sur l'échelle de la burette le volume de la dissolution.

Lorsque tout le zinc est précipité, la liqueur contient un peu de sulfure alcalin libre, lequel colore en noir le peroxyde de fer.

Digitized by Google

C'est la coloration noire du peroxyde qui est le caractère auquel on reconnaît la précipitation totale du zinc. On lit sur l'échelle de la burette le volume V de la dissolution qui a été employé : ce volume répond à la sulfuration complète du poids p de zinc, contenu dans la liqueur ammoniacale.

Le titre de la dissolution du sulfure alcalin se trouve ainsi fixé, mais avec une assez grande incertitude. Le peroxyde de fer hydraté ne prend pas la couleur noire dès que la liqueur contient un peu de sulfure de sodium libre : c'est là ce qui oblige à espacer de plusieurs minutes les additions de sulfure alcalin. La fin de l'opération est très-longue, et l'air agit d'une manière irrégulière sur le sulfure de zinc déjà précipité. La lenteur avec laquelle le peroxyde de fer hydraté est influencé par le sulfure de sodium, se traduit donc par une incertitude pour le volume V qui peut produire la précipitation totale du zinc à l'état de sulfure.

2° A partir du moment où la dissolution de sulfure alcalin ne produit plus un trouble appréciable dans la liqueur ammoniacale, on verse cette dissolution presque goutte à goutte dans la liqueur, en lisant chaque fois le volume du liquide que contient encore la burette graduée. On agite la liqueur, on y plonge une baguette de verre, et on dépose une goutte de la liqueur ammoniacale sur une feuille de papier blanc, non collé, imprégné d'une dissolution ammoniacale de cuivre, ou mieux encore d'une dissolution très-étendue d'oxyde de plomb dans la potasse. Dès que la précipitation du zinc est complète, et par conséquent dès que la liqueur ammoniacale contient un peu de sulfure de sodium libre, la goutte qui est portée sur le papier blanc produit une tache brune très-sensible.

On reconnaît à ce caractère la fin de la précipitation du zinc beaucoup plus nettement que par l'emploi du peroxyde de fer hydraté. Le volume V de la dissolution de sulfure, qui est lu sur l'échelle de la burette, répond assez exactement à la sulfuration totale du poids p de zinc contenu dans la liqueur ammoniacale.

Évaluation du zinc. — Ayant ainsi fixé le titre de la dissolution du sulfure alcalin, on recommence l'opération sur la liqueur ammoniacale provenant du minerai et ramenée au volume A. On lit sur l'échelle de la burette le volume V' qu'il faut employer pour

Digitized by Google

précipiter complétement le zinc à l'état de sulfure. La quantité de zinc que renferme la liqueur ammoniacale est égale à $p \frac{V'}{V}$.

Dans cette opération, comme dans toutes celles où on utilise les liqueurs titrées, il est essentiel de faire dans des conditions identiques la fixation du titre de la dissolution et la précipitation du zinc dans la liqueur ammoniacale. De faibles différences dans les volumes des liqueurs ammoniacales, dans leurs degrés de concentration, et même dans la durée des précipitations, correspondent à des erreurs assez grandes dans l'évaluation du zinc.

On ne doit pas conserver longtemps la dissolution titrée du sulfure alcalin, surtout lorsqu'elle est renfermée dans un flacon partiellement rempli : il faut faire cette dissolution, et la titrer, chaque fois qu'on doit évaluer le zinc dans un certain nombre de minerais.

Le sulfhydrate d'ammoniaque ne peut pas remplacer le protosulfure alcalin, car avec ce réactif la fin de la précipitation du zinc n'est pas indiquée d'une manière bien nette. Ainsi, par exemple, lorsqu'on employant le sulfhydrate on cherche à constater la fin de la précipitation par le second des procédés que nous avons indiqués, en prenant avec une baguette de verre une goutte de la liqueur, et en la portant sur une feuille de papier imprégné d'une dissolution ammoniacale de cuivre, on n'obtient une tache brune qu'au moment où le zinc est précipité à l'état de sulfhydrate de sulfure ; ce composé étant très-instable, la tache brune apparaît plus ou moins tôt, suivant la durée de la précipitation. En recommençant deux fois l'opération sur une liqueur ammoniacale contenant le même poids p de zinc, on obtient deux titres différents pour la même dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque.

En prenant toutes les précautions que nous venons d'indiquer on arrive à évaluer approximativement et surtout rapidement les quantités de zinc que contiennent les liqueurs ammoniacales ; mais il serait souvent difficile d'établir des relations certaines entre les nombres obtenus et les teneurs réelles des minerais.

Digitized by Google

§ 3. — Minéraux et minerais.

Le zinc ne forme qu'un nombre assez restreint d'espèces minérales : deux d'entre elles se présentent en assez grande abondance, et sont exploitées comme minerais, ce sont la *calamine* et la *blende*. On comprend sous le nom général de calamine les minerais qui contiennent le zinc à l'état d'oxyde ; ce sont très-souvent des mélanges en proportions très-variables de minéraux différents, notamment des carbonates et des silicates de zinc.

Nous examinerons les espèces suivantes : l'*oxyde rouge* ou *brucite ;* le *carbonate anhydre* et l'*hydrocarbonate ;* le *silicate anhydre et* le *silicate hydraté ;* la *blende.*

BRUCITE.

L'oxyde rouge de zinc n'a encore été signalé que dans une seule localité, près de *Franklin*, dans l'Amérique du Nord : il est accompagné de *franklinite* et de calcaire spathique. Il se présente en grains lamellaires, ou en masses un peu puissantes, d'un rouge plus ou moins foncé. Les grains lamellaires ont souvent un éclat très-vif : ils présentent des clivages faciles, parallèles aux faces d'un prisme hexagonal régulier. La densité varie de 5,432 à 5,524. La brucite est un peu plus dure que la chaux carbonatée ; elle se laisse aisément réduire en poussière fine. Elle est facilement attaquée par l'acide chlorhydrique avec dégagement faible de chlore ; l'acide azotique la dissout sans effervescence.

D'après les analyses qui ont été faites, la brucite contient de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de manganèse et un peu d'oxyde de fer. L'état d'oxydation du manganèse n'a pas été déterminé avec exactitude ; on admet généralement, d'après la couleur du minéral, que le manganèse se trouve à l'état d'oxyde rouge ; le fer est à l'état de peroxyde. Nous citerons quelques exemples numériques : les analyses ont été faites sur des échantillons choisis, séparés mécaniquement du carbonate de chaux et de la franklinite.

Oxyde de zinc	89,50	92,40	95,60	95,00
Oxyde rouge de manganèse	9,00	6,20	2,45	3,80
Peroxyde de fer	1,35	1,10	1,25	1,00
	99,85	99,70	99,30	99,80

Digitized by Google

Dans quelques échantillons, la proportion de l'oxyde de fer est presque négligeable, à en juger, du moins, d'après les analyses qui ont été publiées.

Analyse. — Nous indiquerons brièvement la marche qu'il convient de suivre dans l'analyse de la brucite. Le minéral n'étant pas d'une grande valeur, on peut consacrer aux opérations un poids de 15 à 20 grammes. On effectue la séparation de l'oxyde de zinc d'avec les deux autres oxydes, en opérant sur 4 grammes. On doit ensuite vérifier les nombres obtenus par deux opérations auxiliaires, une calcination sous le moufle, une réduction par l'hydrogène ; pour chacune d'elles il convient de prendre de 5 à 6 grammes de matière.

Première opération. — On attaque 4 grammes de la brucite par l'acide azotique ; on évapore lentement à sec ; on chauffe progressivement le résidu jusque vers 150 ou 160 degrés au plus, dans le but de décomposer les azotates de fer et de manganèse ; on traite le résidu par une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, en faisant chauffer presque à 100 degrés. L'oxyde de zinc est redissous en totalité : les oxydes de fer et de manganèse restent insolubles ; la séparation est nette, car les peroxydes insolubles sont en quantité très-faible.

On dose le zinc contenu dans la dissolution d'azotate d'ammoniaque, en opérant comme nous l'avons indiqué précédemment : on ajoute de l'ammoniaque ; on acidule par l'acide acétique, on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré : après avoir lavé le sulfure, on le transforme en oxyde par grillage sous le moufle.

Pour obtenir le sesquioxyde de fer et l'oxyde rouge de manganèse, il suffit de calciner au rouge très-vif, et sous le moufle, les oxydes qui n'ont pas été dissous par l'azotate d'ammoniaque ; mais il est ensuite impossible de faire la séparation des deux oxydes : il faut se borner à les peser ensemble et à faire l'évaluation de l'oxyde de manganèse.

A cet effet, on traite les oxydes porphyrisés par l'acide chlorhydrique, en faisant passer le chlore dans une liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique, contenant du chlorure de barium et de l'acide sulfureux. On pèse le sulfate de baryte qui est produit ; on calcule d'après son poids le chlore qui a été dégagé par l'ac-

Digitized by Google

tion de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde rouge de manganèse ; on en déduit la proportion de ce dernier oxyde.

Expériences de vérification. — On calcine sous le moufle, et au rouge très-vif, un poids un peu fort, de 6 à 8 grammes du minéral. On constate la perte de poids : cette perte est extrêmement faible, et doit presque toujours être attribuée à une petite quantité d'eau hygrométrique. Il est essentiel d'opérer la calcination dans un creuset fermé, afin qu'il n'y ait pas formation de manganate de zinc. La matière calcinée contient alors le manganèse à l'état d'oxyde rouge : on peut répéter sur cette matière l'évaluation du manganèse, en la traitant par l'acide chlorhydrique, et en faisant agir le chlore sur l'acide sulfureux, en présence du chlorure de barium, dans une liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique.

On soumet une autre quantité du minéral, de 5 à 6 grammes, à l'action d'un courant très-rapide d'hydrogène pur et sec, au rouge vif : le résidu fixe, refroidi dans l'hydrogène, est un mélange de fer métallique et de protoxyde de manganèse. Après avoir pesé ce mélange, on le traite par l'acide azotique, dans une petite capsule de porcelaine exactement pesée ; on évapore à sec, et on chauffe très-progressivement au rouge très-vif. On pèse dans la capsule le mélange de peroxyde de fer et d'oxyde rouge de manganèse.

Ces deux dernières pesées permettent de calculer les proportions des deux oxydes métalliques, et de vérifier, jusqu'à un certain point, les nombres qui ont été obtenus dans les expériences précédentes. On obtient en même temps une vérification pour le dosage du zinc : le résultat obtenu par différence est certainement plus exact que la pesée du zinc à l'état d'oxyde.

CARBONATES. — SILICATES. — CALAMINE.

Nous passerons rapidement sur les caractères des espèces minéralogiques, carbonate neutre, hydrocarbonate, silicates anhydre et hydraté ; nous insisterons principalement sur le minerai de zinc qui est désigné sous le nom général de *calamine*, et qui renferme assez fréquemment l'oxyde de zinc sous divers états de combinaison.

Carbonate de zinc. — Le carbonate de zinc à peu près pur est très-rare ; il se présente en veinules ou en veines, plus rarement

Digitized by Google

en couches très-minces, dans les bancs calcaires qui comprennent les amas de *calamine*. Le carbonate à texture terreuse, ou faiblement cristalline, mélangé d'une manière plus ou moins intime avec diverses substances étrangères, se trouve, au contraire, en abondance dans un certain nombre de localités, et constitue la masse principale des gîtes de calamine les plus importants. Il est blanc, avec une teinte un peu variable du blanc jaunâtre au vert très-clair ; sa texture est rayonnée ; les cristaux un peu nets sont très-rares : ils dérivent d'un rhomboèdre dont l'angle est de 107° 40′. Sa dureté est faible ; sa densité varie de 4,42 à 4,45.

Le carbonate de zinc se dissout avec facilité dans les acides, dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque.

Les analyses de plusieurs échantillons cristallisés ont donné des nombres très-peu différents de ceux que représente la formule CO^2,ZnO.

Oxyde de zinc	64,81
Acide carbonique	35,19
	100,00

Dans les échantillons à texture cristalline, le carbonate de zinc est souvent mélangé avec d'autres carbonates, notamment avec ceux de protoxydes de fer et de manganèse, d'oxyde de plomb, d'oxyde de cuivre, de chaux et de magnésie.

Hydrocarbonate de zinc. — L'hydrocarbonate pur est très-rare ; il est ordinairement à texture terreuse, et parfaitement blanc ; sa dureté est à peine supérieure à celle du gypse ; sa densité est de 3,59. Mis en présence de l'eau, il en absorbe jusqu'à 30 pour 100 de son poids. Il se dissout rapidement dans les acides et dans l'ammoniaque. Il est difficile de représenter sa composition par une formule simple, car il y a peu de concordance dans les nombres qui ont été publiés.

Cette discordance dans les résultats des analyses, aussi bien que l'examen attentif des dépôts d'hydrocarbonate, semble prouver que cette espèce minérale est un produit d'altération d'autres minéraux du zinc. Plusieurs minéralogistes admettent la formule $3CO^2+8ZnO+8HO$.

Oxyde de zinc	71,38
Acide carbonique	12,79
Eau	15,83
	100,00

Digitized by Google

On désigne sous le nom de calamine verte, ou d'*aurichalcite*, un hydrocarbonate de zinc et de cuivre, qui a été rencontré en géodes dans plusieurs mines de cuivre du *Cumberland*, du *Derbyshire*, de la Hongrie, de l'Altaï, etc. Il est en lamelles d'un vert un peu pâle et d'une très-faible dureté. Il est facilement soluble dans l'ammoniaque, dans le carbonate d'ammoniaque et dans les acides. Nous citerons seulement deux exemples numériques de sa composition ; les analyses ont été faites sur des échantillons provenant de l'Altaï :

Oxyde de zinc.....	45,84.....	45,62
Oxyde de cuivre.....	28,19.....	28,35
Acide carbonique.....	16,05.....	16,08
Eau.....	9,95.....	9,93
	100,03	99,98

Silicate anhydre. — Wilhelmite. — Ce minéral n'a été signalé qu'à *Moresnet* (sur la frontière de la Belgique et de la Prusse), à *New-Jersey* et à *Franklin* (Amérique du Nord). Il se présente en cristaux très-petits, ou bien en masses concrétionnées ou à texture compacte, accompagnant d'autres espèces minérales du zinc, principalement le carbonate. La forme primitive des cristaux est la rhomboèdre, dont l'angle est de 115 degrés. La couleur du silicate varie du blanc au brun clair et au rouge pâle ; sa dureté est à peu près celle du carbonate neutre ; sa densité est de 3,935.

Le minéral est assez facilement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré : l'acide azotique ne sépare complétement la silice que dans le cas où le minéral est parfaitement porphyrisé. L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque ne le dissolvent pas. La composition du silicate anhydre est représentée par la formule $SiO^3,3ZnO$.

Oxyde de zinc.....	72,85
Silice.....	27,15
	100,00

Le silicate à texture compacte contient presque toujours, en mélange intime, de petites quantités d'oxydes de fer et de manganèse, et même d'alumine, de chaux et de magnésie. Nous citerons quelques exemples numériques ; les analyses ont été faites sur des échantillons cristallisés ou à texture cristalline :

Digitized by Google

	Stirling.	Moresnet.	Haute Silésie.
Silice	27,91	26,97	27,34
Oxyde de zinc	59,93	68,77	70,82
Oxyde de fer	5,35	2,26	1,81
Oxyde de manganèse	3,73	traces	»
Alumine	»	0,66	»
Chaux	1,60	»	»
Magnésie	1,66	»	»
Perte par calcination	»	1,25	»
	100,18	99,91	99,97

Silicate hydraté. — Le silicate de zinc hydraté accompagne le carbonate de zinc bien plus fréquemment que le silicate anhydre ; on a signalé sa présence dans presque tous les gîtes de calamine. On le connaît en cristaux, en masses fibreuses ou lamellaires, en masses concrétionnées ou compactes. Les cristaux ont ordinairement la forme de tables extrêmement minces, ou de prismes à six faces, aplatis, portant des biseaux à leurs deux extrémités. La forme primitive est le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 103° 36′, et dans lequel le rapport du côté de la base à la hauteur est de 5 : 14. Les cristaux n'offrent qu'un seul clivage très-facile, parallèle aux arêtes du prisme.

Les cristaux de silicate hydraté parfaitement pur sont blancs et translucides, avec un éclat vitreux. Le silicate cristallin, concrétionné ou compacte, a l'éclat perlé ou adamantin ; sa couleur est très-variable avec la nature et la proportion des matières étrangères qui lui sont mélangées intimement. La dureté est à peu près celle du carbonate de chaux ; la densité varie de 3,16 à 3,49.

Le silicate hydraté perd aisément son eau de combinaison au rouge ; il est à peu près insoluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque. L'acide chlorhydrique et l'acide azotique l'attaquent avec rapidité, en séparant la silice sous forme de gelée.

Les analyses qui ont été faites sur des cristaux très-nets, et à peine colorés, semblent démontrer l'existence de deux hydrates différents, répondant aux formules (1) $2SiO^3.3ZnO + 3HO$, et (2) $SiO^3.3ZnO + 2HO$.

	(1)	(2)
Silice	25,10	24,86
Oxyde de zinc	67,40	65,45
Eau	7,50	9,69
	100,00	100,00

Digitized by Google

Nous ne citerons qu'un petit nombre d'analyses faites sur des échantillons choisis :

	Retzbanya.	Limburg.	Breisgau.	Nertschinsk.
Silice.....	25,00.....	26,23.....	25,50.....	25,38
Oxyde de zinc....	68,50.....	66,37 .. .	64,50.....	62,85
Oxyde de plomb...	»	»	»	2,70
Eau.....	4,40.....	7,40.....	10,00.....	9,07
	97,70	100,00	100,00	100,00

Calamine. — Les gisements de calamine exploités jusqu'à présent offrent la plus grande diversité pour la constitution géologique, aussi bien que pour la richesse et pour la pureté des minerais. On exploite en diverses localités : des filons peu puissants, d'une faible étendue en direction et en profondeur ; des filons d'une grande épaisseur, mais ne dépassant pas les terrains calcaires, qu'ils coupent presque normalement à la direction des couches ; des amas irréguliers, dans lesquels le minerai remplit des excavations, de véritables grottes existant dans les terrains calcaires antérieurement au dépôt des matières métalliques, ou bien des vides de toute forme et de toute dimension à la séparation de deux terrains différents; et enfin des chapeaux de filons remplis de sulfures métalliques, blende, galène, pyrite de fer, accompagnés d'argile, de chaux carbonatée, de quartz, etc.

Les gisements les plus riches sont en Silésie, en Belgique et en Espagne. Nous ne pouvons décrire ici les filons et les amas de calamine, mais nous devons émettre quelques idées sur l'origine des minerais, car les procédés d'analyse qu'il convient d'appliquer à un échantillon de calamine dépendent principalement du mode de formation du minéral.

D'après l'étude attentive des gites exploités en Europe, on doit admettre que certains filons peu puissants ont été remplis par des eaux minérales tenant en dissolution du carbonate de zinc, tandis que presque tous les amas et les filons un peu puissants contiennent des produits de l'altération par les agents atmosphériques de minerais sulfurés. L'altération a été produite de deux manières différentes, sur place, ou avec transport à distance par des eaux de surface, chargées d'acide carbonique.

On reconnaît aisément, dans les exploitations des gisements de calamine, quel a été le mode d'altération des sulfures métalliques par les agents atmosphériques.

Digitized by Google

Lorsque l'altération a eu lieu sur place, les travaux, poursuivis en profondeur au-dessous du niveau que peuvent atteindre les eaux qui descendent de la surface, ne rencontrent plus de la calamine, mais bien de la blende, mélangée avec de la pyrite, de la galène, et avec des gangues terreuses.

Au contraire, lorsque l'altération des sulfures par les agents atmosphériques a été suivie de transport de la calamine par des eaux de surface, les veinules, les filons peu puissants, les amas irréguliers, contiennent la même nature de minerai jusqu'au fond des fentes et des grottes, dans lesquelles les eaux ont pu pénétrer.

Calamine native. — Nous désignons par ce nom la calamine qui a été déposée par des eaux minérales, et qui présente encore au moment actuel la composition primitive. Cette calamine contient principalement du carbonate de zinc, intimement mélangé avec des proportions très-variables, généralement assez faibles, de carbonates de chaux, de magnésie, de protoxydes de fer et de manganèse : elle contient quelquefois un peu de silicate de zinc, du quartz et de l'argile.

On a signalé la présence de la pyrite de fer et de la galène dans quelques filons de calamine native ; mais l'observation attentive des gisements fait aisément reconnaître que ces sulfures métalliques forment des veines nettement séparées de la calamine elle-même, et qu'ils ont rempli des réouvertures des filons postérieures au dépôt des carbonates. Il n'y a jamais mélange, même irrégulier, entre les sulfures et les carbonates.

Dans l'analyse de ces minerais, lorsque leur origine a pu être constatée, on n'a généralement à déterminer que la gangue terreuse, quartz et argile, et les carbonates divers de zinc, de fer, de manganèse, de chaux et de magnésie.

Calamine provenant d'altération sur place. — A cette catégorie de minerais calaminaires appartiennent plusieurs des amas exploités sur les bords de la Meuse, en Silésie, etc... Leur mode de formation a été mis en évidence par la découverte des sulfures métalliques dans la profondeur, et par le passage graduel de la calamine, ne contenant pas de sulfures de zinc et de fer, à la blende, à la pyrite et à la galène, n'ayant subi aucune altération.

Digitized by Google

Dans la partie supérieure des gisements, la calamine se présente en masses cloisonnées, avec une texture cristalline, saccharoïde ou même compacte, reproduisant très-fréquemment la texture de la blende qui se trouve en profondeur dans le même gîte.

La couleur est très-variable; la calamine est quelquefois presque blanche, d'un jaune ocreux; elle est plus ordinairement d'un brun jaunâtre ou rougeâtre, et sa couleur se rapproche beaucoup de celle des minerais de fer hydratés manganésifères. Les cavités sont remplies d'argile, ou seulement tapissées d'argile et d'oxyde de fer. On trouve dans le minerai des mouches, des paillettes, ou même des veinules de galène.

La composition de la calamine est fort irrégulière : dans certaines parties, on trouve le carbonate de zinc à peu près pur; dans d'autres, au contraire, le carbonate est mélangé avec un grand nombre de substances diverses. Il est facile de se rendre compte de la multiplicité des corps qui sont mélangés avec le carbonate de zinc, et de l'irrégularité de leur répartition.

La calamine provient de l'altération par les eaux de surface des minerais sulfurés contenant de la blende, des pyrites, de la galène, du carbonate de chaux, de la dolomie, du quartz, de l'argile. L'altération a lieu, pour une partie des minerais sulfurés, au contact des parois du terrain encaissant, calcaire plus ou moins argileux, quelquefois magnésien, schistes alumineux, ou argiles ferrugineuses.

Les eaux descendant de la surface renferment de l'air, de l'acide carbonique, et même assez fréquemment des traces de chlorures et de phosphates : elles pénètrent lentement et difficilement dans les parties compactes des gisements, et facilement dans les portions qui ont été fissurées.

Les sulfures les plus altérables sont la blende, les pyrites de fer, la pyrite arsenicale : la galène résiste beaucoup plus longtemps, et on en retrouve une partie non altérée jusqu'aux niveaux les plus élevés des exploitations. Les produits qui prennent naissance par les actions complexes de l'eau aérée, chargée d'acide carbonique, sur les sulfures, varient nécessairement avec la proportion d'air et d'acide carbonique en dissolution, et avec la facilité avec laquelle l'eau se renouvelle en chaque point. Les produits solubles sont entraînés par l'eau; on ne retrouve dans les gisements, à l'époque actuelle, que les produits insolubles.

Digitized by Google

Nous ajouterons que la plupart des amas ont été très-anciennement exploités soit pour galène, soit pour calamine, et que ces anciennes excavations ont beaucoup facilité, dans certaines parties des amas, l'arrivée de l'eau et celle de l'air.

Il y a lieu de chercher dans une calamine, produite par l'altération sur place des sulfures métalliques : la galène inaltérée ; le sulfate de plomb ; les sous-sulfates de fer et de zinc ; le sulfate de chaux ; les silicates, tels que l'argile, les silicates des terres alcalines, les silicates de zinc anhydre et hydraté ; les oxydes de fer et de manganèse ; les carbonates de zinc, de chaux, de magnésie, de plomb ; les arséniates et les phosphates ; le quartz, et plus rarement le sulfate de baryte.

Dans les niveaux inférieurs des exploitations, à la limite que peuvent atteindre les eaux venant de la surface, la calamine est mélangée avec des sulfures métalliques incomplétement altérés.

On voit d'après cette énumération et d'après le mode de formation de ces gisements combien il est difficile de se rendre compte de la teneur moyenne des minerais et de leur degré d'impureté. On ne peut arriver à un résultat utile qu'en multipliant les analyses, en opérant sur des échantillons pris dans toutes les parties de l'exploitation.

Les analyses présentent de grandes difficultés, et elles sont d'une longueur telle, que, dans la plupart des usines, on a reculé devant le travail qu'elles auraient exigé.

Calamine provenant d'altération suivie de transport. — Cette variété a été signalée dans un certain nombre de localités : elle est exploitée sur une large échelle en Silésie et dans le nord de l'Espagne.

En Silésie, les amas de calamine blanche présentent une succession de couches très-minces, séparées par des lits à peine visibles d'argile peu ferrugineuse, remplissant des dépressions plus ou moins profondes, à la surface du terrain calcaire (*Muschelkalk*). Ces amas sont recouverts soit par des bancs dolomitiques, soit par des amas de calamine rouge, très-chargée d'argile et de peroxyde de fer, renfermant des mouches et des veinules de galène.

Les amas de calamine blanche doivent être considérés comme

Digitized by Google

provenant de l'évaporation lente d'eaux chargées d'acide carbonique et de divers carbonates, tandis que les amas de calamine rouge représentent les épanchements de filons blendeux, altérés postérieurement à leur dépôt par les agents atmosphériques.

La calamine blanche contient : un peu de quartz et d'argile, et des carbonates de zinc, de chaux, de magnésie, avec de très-faibles quantités d'oxydes de fer et de manganèse et de carbonates de protoxydes de manganèse et de fer. Ces carbonates ont été dissous par des eaux de surface, et déposés à de faibles distances des gisements blendeux, altérés par les agents atmosphériques. Le transport n'a pas dû être fort long, puisque on trouve encore dans la calamine blanche les protoxydes de fer et de manganèse à l'état de carbonates.

Dans les amas exploités dans le nord de l'Espagne, la calamine est souvent d'une blancheur parfaite ; elle contient presque exclusivement des carbonates de zinc, de plomb, de chaux, et plus rarement des silicates et de l'hydrocarbonate de zinc, de l'oxyde de fer, des sulfates de plomb et de chaux. Sa texture est tantôt terreuse, tantôt oviforme.

Ces amas se trouvent à des hauteurs diverses dans des montagnes élevées : ce sont des grottes remplies lentement par des eaux de surface, chargées de divers carbonates : ces dissolutions de carbonates métalliques ne peuvent avoir été produites que par l'altération de gisements de blende, de pyrites et de galène par les agents atmosphériques.

Le transport a dû se faire à des distances considérables, puisque l'argile, les oxydes de fer et de manganèse, ne se présentent que très-rarement en mélange avec les carbonates. Des explorations ultérieures dans les montagnes plus élevées feraient certainement reconnaître d'autres amas de calamine, représentant l'altération sur place des minerais sulfurés.

Dans l'examen des calamines qui ont une pareille origine, on doit généralement déterminer l'eau, l'acide carbonique, l'oxyde de zinc, l'oxyde de plomb, les terres alcalines ; il faut constater la présence ou l'absence des oxydes de fer et de manganèse : on a bien rarement à peser le quartz, l'argile, et à rechercher la présence du silicate de zinc.

La composition des minerais exploités est trop irrégulière pour que nous citions des exemples numériques : on exploite des ca-

Digitized by Google

lamines qui rendent, au traitement métallurgique, depuis 12 jusqu'à 36 et 37 pour 100 de zinc en lingots. Cette irrégularité n'est pas le seul motif pour lequel nous nous abstenons de citer des exemples de la composition des minerais calaminaires. On n'a fait jusqu'à présent qu'un très-petit nombre d'analyses complètes de ces minerais, et les analyses qui ont été publiées ne donnent que des indications très-incertaines sur la composition réelle des minerais.

Analyse.—Nous donnerons deux exemples d'analyse : 1° l'analyse d'une calamine contenant seulement du quartz, de l'argile, de l'oxyde de fer, et des carbonates de zinc, de plomb, de fer, de manganèse, de chaux et de magnésie ; 2° l'analyse d'une calamine ferrugineuse très-impure, provenant de l'altération sur place de minerais blendeux, renfermant du silicate de zinc, des sulfates, des arséniates et des phosphates.

Premier exemple. — Calamine a peu près pure. — L'analyse complète exige plusieurs séries d'opérations : on évalue l'eau et l'acide carbonique en déterminant la perte de poids éprouvée par calcination; on dose l'acide carbonique, en attaquant le minéral par l'acide chlorhydrique, et en absorbant l'acide carbonique par une dissolution ammoniacale de chlorure de barium; dans une troisième série d'opérations, on détermine le quartz, l'argile et les oxydes.

Nous ne parlerons pas de la calcination et de l'évaluation de l'acide carbonique ; ces opérations ne présentent aucune particularité. En comparant les résultats obtenus, on calcule approximativement l'eau de combinaison. Le nombre est peu exact, lorsque la calamine proposée renferme une proportion un peu grande de carbonates de protoxydes de fer et de manganèse, car ces protoxydes passent, pendant la calcination sous le moufle, à un état supérieur d'oxydation ; la perte de poids obtenue est trop faible. On ne doit pas attacher une grande importance à cette erreur ; l'intérêt véritable de l'analyse se trouve dans la détermination exacte du quartz, de l'argile, des oxydes métalliques et des terres alcalines. Nous insisterons seulement sur ces dosages.

On attaque par l'acide azotique un peu concentré 4 ou 5 grammes de la calamine pulvérisée. On évapore lentement à sec ; on

Digitized by Google

fait chauffer le résidu à peu près à 100 degrés pendant vingt-quatre heures ; on traite ce résidu par l'acide azotique concentré, en faisant chauffer pendant quelques heures à 50 ou 60 degrés.

L'argile est presque toujours partiellement attaquée par l'acide; le peroxyde de fer, formé pendant l'évaporation et pendant la dessiccation, est difficilement soluble dans l'acide faible : il est donc nécessaire d'employer de l'acide concentré pour redissoudre l'alumine et le peroxyde de fer. On n'atteint cependant pas toujours ce résultat ; et de plus, l'oxyde de manganèse est rarement dissous d'une manière complète par l'acide azotique. On obtient donc, presque toujours, un résidu coloré en brun plus ou moins foncé, et restant coloré même après des lavages prolongés : on a, de plus, une liqueur azotique qui renferme la totalité de l'oxyde de zinc, des terres alcalines, de l'oxyde de plomb, et une partie seulement de l'alumine, de l'argile, des oxydes de fer et de manganèse du minerai.

Résidu. — Le résidu, bien lavé à l'eau bouillante, est séché, calciné sous le moufle et pesé. Lorsqu'il est faiblement coloré après calcination, il est inutile de chercher à séparer les oxydes de fer et de manganèse qu'il renferme. On porte son poids au tableau de l'analyse sous la désignation de quartz et argile. Dans ce cas, on ne tient aucun compte de l'attaque partielle de l'argile par l'acide azotique, et de la petite quantité des oxydes de fer et de manganèse que l'acide azotique n'a pas redissous.

Lorsque, au contraire, le résidu calciné est fortement coloré, on le traite par l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout les oxydes de fer et de manganèse. L'acide attaque un peu l'argile, mais on néglige encore cette action.

On pèse la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique. On conserve la liqueur acide pour la réunir plus tard à la liqueur analogue qui contiendra le reste des deux oxydes. La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique contient le quartz, l'argile inattaquée et la silice provenant de la portion de l'argile que l'acide azotique a décomposée. La liqueur chlorhydrique renferme, avec les oxydes métalliques, un peu de silice et d'alumine, provenant de l'action de l'acide sur l'argile.

Liqueur azotique. — On évapore à sec la liqueur azotique ; on fait chauffer le résidu au degré de chaleur nécessaire pour la décomposition des azotates de fer, d'alumine et de manganèse,

Digitized by Google

entre 160 et 180 degrés ; on laisse la capsule exposée à cette température tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes ; on fait passer le résidu dans une fiole, et on le traite par une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, en faisant chauffer à peu près à 100 degrés, jusqu'au moment où il ne se dégage plus d'ammoniaque. La dissolution contient alors la totalité du zinc et des terres alcalines, et une petite fraction seulement de l'oxyde de plomb. La majeure partie de l'oxyde de plomb, l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse restent insolubles.

Il est impossible d'éviter la division de l'oxyde de plomb en deux parties, car l'azotate de plomb n'est que partiellement décomposé à la température de 180 degrés, même en présence des peroxydes de fer et de manganèse.

La dissolution est rendue d'abord ammoniacale, et ensuite acidulée par l'acide acétique ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré. La chaux et la magnésie restent seules dissoutes ; le zinc et le plomb sont précipités à l'état de sulfures. On lave le précipité par décantations, avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré; dans les liqueurs décantées, on procède à la précipitation et au dosage des terres alcalines.

Le précipité de sulfures de zinc et de plomb doit être traité de manières différentes, suivant la quantité de plomb qu'il renferme.

En général, le précipité produit par l'hydrogène sulfuré est à peine grisâtre, il ne contient que des traces de plomb; dans ce cas, on transforme le sulfure de zinc en oxyde, par grillage sous le moufle, en négligeant la présence du sulfure de plomb ; on pèse l'oxyde de zinc; on vérifie ensuite si l'oxyde de plomb est réellement en quantité négligeable.

On dissout l'oxyde de zinc dans l'acide azotique, on ajoute de l'ammoniaque en excès, et de l'oxalate d'ammoniaque ; on laisse en repos pendant plusieurs jours. Lorsqu'il se forme un précipité appréciable d'oxalate de plomb, on le lave par décantations ; on le fait ensuite passer dans une petite capsule de porcelaine exactement pesée ; on fait chauffer sous le moufle jusqu'au rouge ; on pèse la capsule après refroidissement ; on considère l'augmentation de poids comme représentant le protoxyde de plomb. Le poids de l'oxyde de plomb est ordinairement trop faible pour qu'il y ait lieu de corriger la pesée de l'oxyde de zinc.

On conserve la capsule de porcelaine, afin de réunir à l'oxyde

Digitized by Google

de plomb qu'elle contient le sulfure de plomb qui sera obtenu plus tard par le traitement des oxydes insolubles dans la dissolution d'azotate d'ammoniaque.

Dans le cas où le précipité produit par l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acidulée par l'acide acétique est fortement coloré, on est prévenu par cette coloration que le sulfure de plomb se trouve en proportion notable. Après avoir lavé les sulfures de zinc et de plomb par décantations, on les dissout dans l'acide chlorhydrique, en ajoutant seulement quelques gouttes d'acide azotique; on sépare le soufre indissous; on ajoute de l'ammoniaque en excès et de l'oxalate d'ammoniaque; on laisse en repos pendant plusieurs jours.

Le plomb seul est précipité; on lave l'oxalate de plomb par décantations; on le fait passer dans une petite capsule de porcelaine, exactement pesée; on le conserve jusqu'à ce qu'on ait traité les oxydes indissous par l'azotate d'ammoniaque.

Dans la liqueur ammoniacale on précipite le zinc à l'état de sulfure; on transforme le sulfure en oxyde par grillage. On pèse l'oxyde de zinc, qui est alors suffisamment pur.

Il nous reste à examiner les oxydes insolubles dans l'azotate d'ammoniaque, alumine, oxydes de fer, de manganèse et de plomb. Ces oxydes ont dû être lavés exclusivement par décantations. On les dissout dans l'acide chlorhydrique, en évitant d'employer un excès d'acide.

On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide; on étend d'eau jusqu'au moment où il se forme un précipité noir de sulfure de plomb. Nous exposerons dans un des chapitres suivants les difficultés qu'on éprouve à précipiter complétement le plomb à l'état de sulfure dans une liqueur chlorhydrique renfermant des chlorures de fer et de manganèse; nous devons nous borner, pour le moment, à l'indication précédente, de faire agir l'hydrogène sulfuré sur la liqueur de plus en plus étendue.

On lave le sulfure de plomb par décantations; on le fait passer dans la petite capsule de porcelaine qui renferme déjà de l'oxyde de plomb fondu ou de l'oxalate de plomb; on ajoute une petite quantité d'acide azotique, et quelques gouttes d'acide sulfurique un peu étendu.

On laisse les acides agir pendant plusieurs heures à une température peu élevée, de 50 à 60 degrés; on évapore lentement à sec;

Digitized by Google

on chauffe progressivement au rouge sombre, jusqu'à ce que l'acide sulfurique en excès ait été expulsé. On pèse après refroidissement ; l'augmentation de poids de la capsule est due au sulfate de plomb ; d'après le poids du sulfate, on calcule la proportion de l'oxyde de plomb contenu dans la calamine.

La liqueur chlorydrique, de laquelle le sulfure de plomb a été séparé, contient de l'hydrogène sulfuré ; on expulse ce gaz en portant la liqueur à l'ébullition ; on sépare par filtration le soufre qui se dépose ; on verse un peu d'acide azotique dans la liqueur acide, et on fait de nouveau chauffer à l'ébullition, afin de peroxyder le fer : on ajoute de l'ammoniaque. Le précipité contient l'alumine, l'oxyde de fer et l'oxyde de manganèse ; ce dernier est en proportion très-faible, et se trouve entraîné en totalité par les deux autres oxydes.

On lave le précipité à l'eau bouillante ; on le fait sécher à 100 degrés ; on le calcine au rouge vif sous le moufle ; on pèse le mélange des oxydes calcinés. Ce poids suffit dans la plupart des cas ; on évalue approximativement la proportion du peroxyde de fer d'après la couleur des oxydes.

Lorsqu'on désire obtenir une indication plus exacte, on traite la matière comme nous l'avons indiqué déjà plusieurs fois. On soumet les oxydes à l'action de l'hydrogène au rouge vif ; après refroidissement dans l'hydrogène, on traite par l'eau très-faiblement acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; l'alumine seule reste insoluble : on la pèse après calcination.

Dans la liqueur acide on fait passer le fer à l'état de peroxyde, on précipite par l'ammoniaque les deux oxydes de fer et de manganèse ; on les calcine au rouge vif et on les pèse. On obtient, par différence, une nouvelle détermination de l'alumine, plus exacte que celle qui est donnée par la pesée directe de la terre. On traite les oxydes par l'acide chlorhydrique, et on cherche à évaluer la proportion du chlore qui se dégage, en l'appliquant à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique ; on calcule la proportion de l'oxyde rouge de manganèse, et l'oxyde de fer par différence.

Ces dernières opérations donnent des résultats peu exacts, parce que le poids de l'oxyde rouge de manganèse est toujours très-faible ; on doit, en général, se contenter de peser ensemble les deux oxydes métalliques, et de démontrer la présence de

Digitized by Google

l'oxyde de manganèse, en faisant fondre les oxydes avec des réactifs alcalins, et en traitant la masse fondue par une dissolution faible de potasse.

Second exemple.— Calamine très-impure.— Considérons maintenant une calamine provenant de l'altération de la blende, contenant : des mouches de galène ; des sulfates, des phosphates, des arséniates et des carbonates de divers oxydes métalliques, de chaux et de magnésie ; de l'oxyde de fer hydraté ; du silicate de zinc ; du quartz et de l'argile. L'analyse est très-longue, et on doit se contenter, pour la plupart des corps contenus, d'une approximation un peu douteuse.

Il faut faire plusieurs séries d'opérations :

1° *Calcination.* — On calcine 3 grammes de calamine dans un creuset de porcelaine, au rouge vif ; on admet que la perte de poids représente approximativement l'eau et l'acide carbonique. Cela n'est pas tout à fait exact ; l'erreur que l'on commet peut même être assez notable lorsque le minéral proposé renferme quelques centièmes de galène et de sulfates métalliques ; la galène est presque entièrement décomposée, et les sulfates abandonnent une partie de leur acide. Il n'y a pas de moyen simple capable de donner une approximation pour l'erreur qui est commise.

2° *Acide carbonique.* — On détermine l'acide carbonique en suivant la marche ordinaire : on traite 2 grammes de calamine par l'acide chlorhydrique ; on recueille l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; on pèse le carbonate de baryte.

En comparant les résultats obtenus dans ces deux séries d'opérations, on évalue par différence, et avec une approximation très-douteuse, l'eau de combinaison que renferme le minerai.

3° *Acide sulfurique.* — On traite 5 grammes de la calamine par l'acide chlorhydrique un peu concentré ; on étend de beaucoup d'eau, et on laisse en repos pendant plusieurs jours ; on décante la liqueur, et on lave pendant quelque temps la partie insoluble reçue sur un filtre. On verse du chlorure de barium, afin de précipiter l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte ; on lave et on purifie le sulfate de baryte avec les précautions habituelles ; on le pèse après calcination au rouge sombre.

Comme le sulfate a été précipité dans une liqueur qui contient

Digitized by Google

de la silice, il est à craindre que le sulfate de baryte ne soit pas tout à fait pur ; il peut retenir un peu de silice. On le fait chauffer à l'ébullition dans une dissolution concentrée de carbonate de soude ; on lave à l'eau bouillante la partie insoluble ; on la traite par l'acide chlorhydrique faible ; on verse peu à peu de l'acide sulfurique étendu dans la liqueur clorhydrique. On pèse le sulfate de baryte, qui ne contient certainement plus de silice ; son poids sert de point de départ au calcul de l'acide sulfurique contenu dans la calamine.

4° *Galène.* — Les calamines qui contiennent de la galène renferment presque toujours d'autres composés de plomb, tels que le sulfate et le carbonate : le dosage du plomb total ne peut donc fournir qu'une indication incertaine ou inexacte sur la proportion de la galène. On ne peut obtenir une approximation qu'en dosant le soufre et en calculant la galène d'après le dosage du soufre. On attaque 5 grammes de calamine par l'eau régale, on étend de beaucoup d'eau ; on détermine l'acide sulfurique en prenant les précautions que nous avons indiquées pour la troisième série d'opérations.

En comparant les deux poids du sulfate de baryte, on obtient, par différence, le poids de sulfate de baryte qu'aurait donné la galène seule, traitée par l'eau régale.

La détermination de l'acide sulfurique dans ces deux séries d'opérations présente de grandes difficultés, en raison des oxydes contenus dans le minerai. Il est notamment presque impossible d'obtenir la totalité de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, en présence de la chaux et de l'oxyde de plomb. On ne doit donc espérer qu'une approximation : elle est bien suffisante pour l'évaluation des sulfates, mais elle ne l'est plus pour le calcul de la galène. Il résulte de cette observation qu'il est presque toujours préférable d'évaluer à la simple vue la proportion de galène que renferme la calamine proposée.

5° *Acide phosphorique et acide arsénique.* — Ces deux acides sont ordinairement en quantité tellement faible, qu'on peut négliger leur présence dans les opérations suivantes, pour les séparations et pour les dosages des oxydes. Ces opérations sont très-complexes, lorsque le minerai renferme une proportion appréciable de ces acides. Il est donc important de faire la recherche de ces acides avant de procéder aux dosages des oxydes.

Digitized by Google

On attaque 5 grammes de minerai par l'acide azotique : on évapore à sec, on reprend par le même acide. La liqueur azotique contient la totalité des acides arsénique et phosphorique, avec les oxydes de fer, de manganèse, de zinc, de plomb, de cuivre, avec l'alumine, la chaux et la magnésie. L'alumine provient de la gangue argileuse, qui est presque toujours partiellement attaquée par l'acide azotique.

On ajoute un peu d'acide sulfurique ; on évapore de manière à expulser la totalité de l'acide azotique et la majeure partie de l'eau ; on ajoute un peu de sulfate d'ammoniaque et de l'alcool. On laisse en repos pendant vingt-quatre heures ; on lave à l'alcool les sulfates insolubles.

Lorsqu'on opère avec les soins convenables, c'est-à-dire lorsque l'acide sulfurique est employé en quantité presque strictement suffisante pour former des sulfates neutres avec tous les oxydes, la liqueur alcoolique renferme les acides arsénique et phosphorique, avec une certaine partie des sulfates de zinc, de cuivre, de fer et de manganèse ; elle ne contient pas d'alumine, d'oxyde de plomb, de chaux et de magnésie.

Après avoir séparé par filtration les sulfates insolubles, on ajoute beaucoup d'eau à la liqueur alcoolique, on chauffe doucement pour expulser l'alcool ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, on sature par l'ammoniaque. On lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate les sulfures de manganèse, de fer et de zinc qui sont précipités ; on les reçoit sur un filtre. Dans la liqueur filtrée, on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique, de manière à décomposer complétement le sulfhydrate ; on fait chauffer à 80 degrés environ, pour expulser l'hydrogène sulfuré et pour rassembler le soufre. L'arsenic se trouve entièrement avec le soufre, à l'état de sulfure d'arsenic, tandis que l'acide phosphorique reste dans la liqueur acide. On lave par décantations le mélange de soufre et de sulfure d'arsenic.

Dans la plupart des cas, l'arsenic est en quantité tellement faible, qu'on ne distingue pas le sulfure d'arsenic ; on doit chercher à l'évaluer en se servant de l'appareil de Marsh. Lorsque le sulfure d'arsenic peut être distingué dans le dépôt de soufre, auquel donne lieu la décomposition du sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, il faut peser le mélange de soufre et de sulfure d'arsenic, déterminer le soufre, et calculer l'arsenic par différence. Nous

Digitized by Google

n'avons rien à ajouter à ce que nous avons dit précédemment sur la marche qu'il convient de suivre dans les deux cas.

Pour l'acide phosphorique qui est resté dans la liqueur chlorhydrique, on doit toujours le précipiter par le sulfate de magnésie ammoniacal et par l'ammoniaque. Le précipité est presque toujours trop faible pour qu'on puisse songer à peser le phosphate de magnésie ; la recherche de l'acide phosphorique est seulement qualitative.

Nous ne chercherons pas à compliquer inutilement les explications, et nous admettrons que la calamine proposée renferme seulement des traces, ou tout au plus quelques millièmes d'acide arsénique et d'acide phosphorique.

6° *Dosages des oxydes.* — On attaque 4 grammes de calamine par l'acide azotique ; on évapore à sec ; on traite le résidu par l'acide azotique ; on lave la partie insoluble, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre, en employant de l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique ; on termine le lavage à l'eau bouillante.

Occupons-nous d'abord de cette partie insoluble. Elle contient : le quartz, l'argile non attaquée, la silice provenant du silicate de zinc et de la partie de l'argile que l'acide azotique a décomposée ; un peu d'oxyde de fer et de manganèse, que l'acide azotique n'a pas dissous. Elle ne contient pas de sulfates de plomb et de chaux lorsque les lavages ont été suffisamment prolongés. Partie insoluble.

On sépare les matières du filtre, on brûle le papier ; on traite les matières et les cendres par l'acide chlorhydrique ; on cherche à dissoudre les oxydes de fer et de manganèse, sans attaquer une nouvelle portion de l'argile, afin d'éviter une seconde évaporation à siccité. On lave la partie insoluble. On conserve la liqueur chlorhydrique, afin de la réunir plus tard à la liqueur acide qui contiendra le reste des deux oxydes.

On calcine le résidu et on le pèse ; on le fait chauffer à 50 ou à 60 degrés au plus, dans une dissolution peu concentrée de potasse ; on lave longtemps à l'eau bouillante la matière qui n'est pas dissoute ; on la pèse après calcination. On admet que la dissolution alcaline faible dissout la silice et n'attaque pas sensiblement l'argile ; en comparant les deux pesées, on a l'évaluation approchée de la silice.

Ce nombre ne peut donner qu'une indication très-imparfaite de la proportion de silicate de zinc que renferme la calamine, car

Digitized by Google

la silice qui est ainsi évaluée provient en partie de la gangue argileuse. Quand bien même l'argile ne serait pas sensiblement attaquée par les acides, on n'en serait pas moins embarrassé pour le calcul du silicate de zinc, à moins d'avoir déterminé par une analyse séparée la composition du silicate qui accompagne les carbonates dans la calamine proposée.

Liqueur azotique.

La liqueur azotique renferme un peu d'alumine, la chaux, la magnésie, les oxydes de fer, de manganèse, de zinc, de cuivre, de plomb; elle contient en outre l'acide sulfurique des sulfates existant dans le minerai, et l'acide sulfurique qui a été produit par l'action de l'acide azotique sur la galène. Il faut d'abord précipiter l'acide sulfurique par l'azotate de baryte, laver et purifier le précipité de sulfate de baryte, avec autant de soins que s'il s'agissait de peser ce sulfate. La liqueur azotique contient alors un peu de baryte. On la traite à peu près comme nous l'avons exposé dans le premier exemple.

On évapore à sec; on chauffe le résidu à 180 degrés; on traite ce résidu par l'azotate d'ammoniaque, la partie insoluble renferme les oxydes de fer et de manganèse, l'alumine et la majeure partie de l'oxyde de plomb. La dissolution d'azotate d'ammoniaque contient la baryte, la chaux, la magnésie, les oxydes de zinc et de cuivre, un peu d'oxyde de plomb.

On ajoute dans cette dissolution une certaine quantité d'ammoniaque: on acidule par l'acide acétique, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré; on précipite ainsi les trois métaux, zinc, plomb, cuivre, à l'état de sulfures, tandis que les terres alcalines restent en dissolution dans la liqueur acidulée.

Cette liqueur renferme de la baryte avec la chaux et la magnésie. On expulse l'hydrogène sulfuré par la chaleur; on sépare le soufre par filtration, on évapore à sec et on chauffe le résidu de manière à chasser l'acide acétique. On dissout les terres alcalines dans l'acide chlorhydrique très-étendu; on précipite la baryte par l'acide sulfurique. Après avoir séparé le sulfate de baryte, on verse de l'oxalate d'ammoniaque, et ensuite de l'ammoniaque dans la liqueur acide: on pèse la chaux à l'état de sulfate. On procède enfin à la précipitation de la magnésie par le phosphate de soude et à la pesée du phosphate de magnésie.

Le mode de traitement des sulfures de zinc, de cuivre et de plomb dépend de la nature du précipité que produit l'hydrogène

Digitized by Google

sulfuré dans la liqueur acétique. Lorsque la coloration est seulement grisâtre, on traite le précipité comme s'il contenait seulement du sulfure de zinc : on le grille sous le moufle et on pèse l'oxyde de zinc. On dissout l'oxyde dans l'acide azotique, on ajoute de l'ammoniaque en grand excès et de l'oxalate d'ammoniaque ; on laisse en repos pendant un jour ou deux : la présence du plomb est indiquée par un précipité blanc, et celle du cuivre par la coloration bleue de la liqueur ammoniacale.

Si le précipité est en quantité suffisante, on le fait passer dans une capsule de porcelaine tarée ou pesée, on fait chauffer au rouge sous le moufle, et on pèse l'oxyde de plomb dans la capsule. On évalue la proportion du cuivre d'après l'intensité de la coloration bleue de la liqueur ammoniacale.

On retranche, s'il y a lieu, du poids de l'oxyde de zinc produit par le grillage des sulfures, le poids de l'oxyde de plomb et la quantité de l'oxyde de cuivre.

Lorsque les sulfures sont fortement colorés, il faut faire la séparation des métaux : on traite les sulfures par l'acide chlorhydrique, en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique, et en faisant chauffer à l'ébullition, afin de faciliter la dissolution des métaux.

On sépare le soufre, on ajoute de l'ammoniaque en excès et de l'oxalate d'ammoniaque. On pèse le plomb à l'état d'oxyde fondu dans une capsule de porcelaine tarée. On évalue le cuivre d'après la coloration bleue de la liqueur ammoniacale. On précipite le zinc et le cuivre ensemble, à l'état de sulfures ; on grille les sulfures sous le moufle ; on pèse les oxydes et l'on calcule l'oxyde de zinc par différence. Ou bien encore on redissout les oxydes dans l'acide chlorhydrique, et l'on sépare le cuivre à l'état de sulfocyanure ; on précipite enfin le zinc seul à l'état de sulfure, et on grille le sulfure pour le transformer en oxyde ; on pèse ainsi l'oxyde de zinc pur.

La précipitation du cuivre à l'état de sulfocyanure est utile seulement dans le cas où ce métal se trouve en proportion un peu notable dans la calamine.

Les peroxydes insolubles dans l'azotate d'ammoniaque sont traités comme nous l'avons indiqué dans le premier exemple ; il est inutile de répéter ce que nous avons dit à ce sujet. Nous ferons seulement observer qu'il est bien rarement utile de faire les séparations de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse ;

Digitized by Google

on pèse ces trois oxydes ensemble, après leur avoir réuni la portion des oxydes de fer et de manganèse qui est restée avec le quartz, l'argile et la silice, après le traitement du minerai par l'acide azotique.

La détermination à peu près exacte du plomb offre seule de l'importance, et malheureusement il est impossible d'obtenir beaucoup d'exactitude. D'après la marche adoptée pour l'analyse, le plomb est divisé en deux parties ; de plus, le dosage d'une petite quantité de plomb présente toujours de très-grandes difficultés, ainsi que nous l'exposerons plus tard.

Observations. — On voit, d'après les deux exemples que nous venons de citer, combien sont longues et difficiles les analyses des calamines, alors même que leur composition est relativement simple. On n'obtient que des nombres approximatifs ou incertains, pour un certain nombre des corps contenus : on ne parvient même pas toujours à doser exactement le zinc. On ne doit donc pas s'étonner que dans les usines on ne fasse presque jamais les analyses exactes, et qu'on se contente du procédé d'évaluation par liqueur titrée, qui cependant ne donne très-souvent que des indications inexactes sur la teneur des minerais.

BLENDE.

Le sulfure de zinc, désigné généralement sous le nom de *blende*, se présente en filons, et quelquefois en amas, dans tous les pays et dans tous les terrains, soit comme matière principale de remplissage, soit comme gangue métallique de divers minerais.

Dans quelques filons peu puissants, le sulfure de zinc est presque pur ; il contient à peine quelques centièmes de sulfure de fer en mélange intime ou en combinaison ; il est irrégulièrement mélangé avec des gangues terreuses, quartz, sulfate de baryte, carbonate de chaux.

Dans les filons puissants et dans les amas, dans lesquels la blende est le véritable minerai exploité, le sulfure de zinc contient ordinairement une forte proportion de sulfure de fer, en mélange intime ou en combinaison ; il est mélangé avec plus ou moins d'irrégularité avec de la galène, de la pyrite de fer, de la pyrite arsenicale, de la pyrite de cuivre, du fer carbonaté, quelquefois même avec du cuivre gris, avec des minerais de nickel ou de co-

Digitized by Google

balt. Ces sulfures divers forment des veines ou des veinules dans des matières terreuses, quartz, sulfate de baryte, carbonate de chaux : on observe dans plusieurs gisements le mélange presque intime de certaines gangues terreuses avec les sulfures métalliques.

Indépendamment des mélanges irréguliers et visibles de divers sulfures métalliques, du fer carbonaté et des gangues terreuses, la blende présente une grande diversité de composition, de couleur et de texture. Sa couleur varie du blond presque blanc au brun jaunâtre ou verdâtre, et au noir. Son éclat est presque toujours assez vif, tantôt résineux, tantôt adamantin.

La blende est souvent en cristaux très-nets ; mais elle se présente dans la plupart des gisements avec la texture cristalline ; elle est rarement à texture compacte ou terreuse. La forme primitive est le dodécaèdre rhomboïdal (plusieurs minéralogistes admettent le cube) ; les cristaux et les masses cristallines possèdent six clivages très-nets, parallèles aux faces du dodécaèdre. La forme la plus ordinaire est le tétraèdre régulier, avec de nombreuses modifications : les faces des cristaux présentent fréquemment des stries répondant aux clivages : les cristaux maclés sont assez abondants.

La blende est très-friable : on la réduit très-aisément en poussière très-fine : on observe toujours dans la pulvérisation la division du minerai en lamelles très-minces et brillantes, qui ne disparaissent entièrement qu'à la suite d'une trituration très-prolongée. La poussière est presque toujours blonde, ou d'un brun jaunâtre beaucoup plus pâle que la couleur du minerai lui-même. La dureté est moindre que celle du carbonate de chaux. La densité varie de 3,90 à 4,20.

La blende pulvérisée est attaquée rapidement par l'acide chlorhydrique concentré, à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'hydrogène sulfuré : le même acide agit beaucoup plus lentement à la température ordinaire : il est presque sans action sur la blende en morceaux.

L'acide chlorhydrique très-étendu attaque encore la blende pulvérisée, même à froid ; mais l'action est très-lente, et l'hydrogène sulfuré se dégage en bulles très-petites : ce dégagement est tellement faible, qu'on peut assez facilement reconnaître la présence des carbonates de chaux et de fer dans la blende, par la

Digitized by Google

vivacité de l'effervescence que produit l'acide faible. Il vaut mieux cependant employer l'acide acétique étendu pour reconnaître la présence des carbonates, car cet acide n'agit que très-lentement sur la blende.

L'acide sulfurique, plus ou moins étendu d'eau, se comporte comme l'acide chlorhydrique ; son action est même notablement plus énergique.

L'acide azotique très-faible, et agissant à froid, dissout assez lentement le zinc ; la plus grande partie du soufre se sépare à l'état libre, une partie seulement se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré : le soufre qui se sépare est extrêmement divisé, ce qui porte à supposer que l'acide azotique très-faible se comporte à froid comme un acide non oxydant, c'est-à-dire qu'il attaque la blende avec dégagement d'hydrogène sulfuré, et que ce gaz est ensuite décomposé par l'acide libre que contient la liqueur. L'acide azotique concentré, et chauffé préalablement à 70 ou à 75 degrés, agit très-énergiquement sur la blende, et transforme la majeure partie du soufre en acide sulfurique.

L'eau régale agit plus énergiquement encore ; mais, même avec ce mélange oxydant, on parvient difficilement à faire passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique.

Les dissolutions un peu étendues de potasse, de soude, de carbonates alcalins, d'ammoniaque, de carbonate d'ammoniaque, etc., sont à peu près sans action sur la blende, au moins lorsqu'on opère à l'abri du contact de l'air. Les dissolutions de perchlorure de fer, de chlorure de cuivre, les liqueurs ammoniacales, contenant de l'oxyde de cuivre, attaquent rapidement la blende, en dissolvant les métaux que contient le minerai.

Dans un certain nombre de gisements exploités, la blende renferme un peu de cadmium et un peu d'argent. Ces deux métaux sont en proportion tellement faible, qu'on ne peut pas constater facilement leur présence par les opérations analytiques.

On peut évaluer approximativement l'argent par un essai spécial, ainsi que nous l'exposerons dans le chapitre XXI. Quant au cadmium, qui se trouve certainement dans presque toutes les blendes et dans la plupart des calamines, on ne peut ordinairement le trouver que dans certains produits du traitement métallurgique.

La blende pure contient le soufre et le zinc dans les proportions

Digitized by Google

que représente la formule ZnS : les blendes exploitées comme minerais de zinc renferment bien rarement 60 pour 100 de métal. Nous citerons quelques exemples numériques, en prévenant nos lecteurs que ces exemples ne peuvent donner qu'une idée très-imparfaite de la diversité de composition que présentent les minerais blendeux.

	Corphalie.	Carinthie.	Eaton.	Christiania.
Zinc	43,50	64,22	54,00	53,17
Fer	11,20	1,32	12,50	11,79
Cuivre	0,60	»	0,25	traces
Plomb	3,25	0,72	0,50	0,74
Soufre	28,80	32,10	32,50	33,73
Arsenic	0,10	»	»	»
Calcaire	7,00	»	»	»
Quartz	5,00	1,22	»	»
	99,45	99,58	99,75	99,43

D'après les analyses qui ont été publiées jusqu'ici, le fer se trouve dans presque toutes les blendes à l'état de protosulfure : lorsque le fer est à un état de sulfuration plus élevé, on distingue les mouches et les veinules de pyrites. Certaines blendes brunes ou presque noires, exemptes de pyrites, contiennent de 25 à 30 pour 100 de protosulfure de fer.

Analyse. — Nous prendrons comme exemple l'analyse d'une blende brune, dans laquelle l'examen minéralogique a fait reconnaître la présence du carbonate de chaux, de la pyrite de fer, de la galène et d'une petite quantité de pyrite arsenicale.

L'analyse exige trois séries d'opérations : la première a pour but la recherche de l'arsenic ; dans la seconde on détermine le soufre ; dans la troisième on effectue les séparations et les dosages des métaux.

Dans le cas d'une blende contenant du fer carbonaté, il faudrait faire le dosage de l'acide carbonique, afin de pouvoir évaluer approximativement la proportion de la gangue métallique : ce dosage est inutile dans l'exemple que nous avons choisi ; on calcule la proportion de calcaire d'après la détermination de la terre alcaline.

1° *Recherche de l'arsenic.* — On attaque 1 gramme de la blende par l'eau régale bouillante : on étend d'eau ; on verse de l'ammoniaque en grand excès, et on fait chauffer pendant plusieurs

Digitized by Google

heures : l'arsenic se trouve en entier dans le précipité. On lave ce précipité par décantations ; on le traite par un peu d'acide sulfurique, et on essaye la liqueur acide dans l'appareil de Marsh. On évalue la proportion de l'arsenic d'après l'intensité des taches qui se déposent sur la porcelaine. Il est très-rare que la blende contienne assez d'arsenic pour que ce procédé d'évaluation ne soit pas applicable.

Lorsque les taches sont trop intenses pour qu'on puisse évaluer l'arsenic, il faut recommencer les opérations sur 5 grammes au moins de minerai : on attaque par l'eau régale très-chlorhydrique ; on étend de beaucoup d'eau ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, et on sature peu à peu par l'ammoniaque les acides libres et l'hydrogène sulfuré : on lave le précipité par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate : on parvient ainsi à dissoudre la totalité de l'arsenic à l'état de sulfosel d'ammoniaque.

On décompose le sulfhydrate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique : on lave le précipité assez longtemps pour lui enlever la totalité des sels ammoniacaux ; on prend le poids de ce précipité desséché à 100 degrés ; on détermine le soufre, et on évalue l'arsenic par différence.

Nous n'examinerons ici que le cas le plus habituel ; nous supposerons que la blende proposée renferme seulement des traces d'arsenic.

2° *Dosage du soufre.* — Le procédé qu'il convient d'employer pour le dosage du soufre dépend principalement de la proportion de galène et de calcaire que contient le minerai.

Lorsque ces deux minéraux sont en quantité un peu forte, il est indispensable d'employer comme agent d'oxydation le chlore en présence d'une dissolution de potasse, contenant du carbonate de soude : nous aurons l'occasion de décrire ce procédé de détermination du soufre dans le chapitre xx.

Nous admettrons ici que la galène et le calcaire sont tous les deux en proportion assez faible pour qu'on puisse employer l'eau régale. On fait chauffer à l'ébullition, dans une très-petite quantité d'eau et dans une grande fiole, 3 grammes de blende porphyrisée : on verse de l'eau régale, préalablement chauffée à 80 degrés au moins ; on maintient la fiole à la température de 60 à 70 degrés, pendant deux ou trois heures. En opérant ainsi on réussit assez souvent à dissoudre la totalité du soufre. Lorsqu'on

Digitized by Google

aperçoit à la surface de la liqueur acide quelques pellicules de soufre non dissous, il faut recommencer l'opération, en porphyrisant la blende avec plus de soin, et en faisant agir un volume plus grand d'eau régale.

On ne doit pas diviser le dosage du soufre en deux parties, comme cela se fait pour un assez grand nombre de sulfures métalliques : la quantité de soufre qui se sépare à l'état libre, sous l'action d'une quantité suffisante d'eau régale, est très-faible, et il est presque impossible de la peser exactement : il faut donc faire passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique.

Lorsque ce résultat est obtenu, on étend de beaucoup d'eau; on verse du chlorure de barium ; on pèse le sulfate de baryte après l'avoir lavé, purifié et calciné, avec les précautions ordinaires. La présence d'un peu de chaux et d'oxyde de plomb dans la liqueur régale exerce une certaine influence sur la précipitation de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. On peut cependant considérer le dosage du soufre comme suffisamment exact, lorsque le minerai renferme très-peu de galène et de calcaire.

3° *Dosage des métaux.* — On attaque 4 grammes de blende porphyrisée par l'acide chlorhydrique un peu concentré, à une température très-modérée, de 50 à 60 degrés : on ajoute seulement quelques gouttes d'acide azotique, lorsque les métaux ne paraissent pas être complétement dissous au bout de plusieurs heures. En opérant ainsi, on cherche à éviter la formation de l'acide sulfurique, qui gênerait beaucoup dans la suite des opérations.

Lorsque l'attaque est terminée, on filtre pour séparer le soufre non dissous; on verse un peu d'acide azotique dans la liqueur acide ; on fait chauffer à 80 degrés environ pendant quelques heures, afin de faire passer le fer à l'état de peroxyde ; on verse de l'ammoniaque en excès. Ce réactif précipite entièrement le peroxyde de fer et l'oxyde de plomb. L'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre et la chaux restent en grande partie dans l'ammoniaque ; mais le précipité retient toujours une quantité très-notable des protoxydes ; il est accompagné d'un peu de carbonate de chaux. On lave le précipité par décantations avec de l'eau ammoniacale : on conserve toutes les liqueurs jusqu'à ce qu'on ait achevé le traitement du précipité.

On le dissout dans l'acide azotique; on évapore à siccité ; on

Digitized by Google

fait chauffer le résidu à 180 degrés environ, assez longtemps pour décomposer l'azotate de peroxyde de fer ; on traite le résidu par une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque : on lave la partie insoluble par décantations. On a dans la dissolution d'azotate d'ammoniaque l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre et la chaux, qui avaient été entraînés par le peroxyde de fer, et, de plus, une petite quantité d'oxyde de plomb.

La partie insoluble contient la totalité de l'oxyde de fer, et presque tout l'oxyde de plomb. On réunit la dissolution à la première liqueur ammoniacale, et on se trouve ainsi ramené au cas précédemment considéré (analyse de la calamine).

On acidule les liqueurs ammoniacales par l'acide acétique ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, qui précipite les sulfures de zinc, de cuivre et de plomb. On lave les sulfures par décantations. Dans les liqueurs, on dose la chaux.

On grille les sulfures sous le moufle ; on pèse l'oxyde de zinc impur : on le dissout ensuite dans l'acide azotique ; on ajoute de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque. On pèse, s'il y a lieu, l'oxyde de plomb produit par calcination au rouge, sous le moufle, de l'oxalate précipité. On évalue l'oxyde de cuivre contenu dans la liqueur ammoniacale, d'après l'intensité de la coloration. On rectifie, d'après ces deux déterminations, le poids qui a été obtenu pour l'oxyde de zinc. Nous avons déjà fait connaître les modifications qu'il convient d'apporter aux opérations, lorsque le sulfure de zinc est mélangé d'une proportion un peu forte de sulfures de cuivre et de plomb.

Pour achever l'analyse, il faut dissoudre dans l'acide chlorhydrique les oxydes de fer et de plomb qui n'ont pas été dissous par l'azotate d'ammoniaque, précipiter le plomb par l'hydrogène sulfuré, transformer le sulfure de plomb en sulfate, en opérant dans la capsule de porcelaine qui a déjà servi pour la pesée du plomb séparé du zinc par l'oxalate d'ammoniaque. Il faut enfin faire passer le fer à l'état de peroxyde et le précipiter par l'ammoniaque.

Nous ne parlerons pas ici de la recherche du cadmium, qu'on doit faire, dans quelques cas spéciaux, dans les blendes et dans les calamines : nous donnerons dans le chapitre xv les explications nécessaires.

Digitized by Google

§ 4. — Produits d'art.

Les produits d'art du zinc sont peu nombreux, et les procédés d'analyse qu'il convient de leur appliquer ont une grande analogie avec ceux que nous venons d'exposer pour la calamine et pour la blende. Nous examinerons seulement : le *zinc* du commerce; les *oxydes* qui sont obtenus dans le traitement métallurgique; la *calamine calcinée;* la *blende grillée;* les *résidus* de la réduction, retirés des moufles ou des creusets; les *débris* de moufles et de creusets; le *blanc de zinc*.

Nous rappellerons ici que nous avons déjà considéré dans les chapitres précédents les alliages et les cadmies. Nous devons exposer brièvement le procédé de traitement des minerais de zinc, afin de mieux faire comprendre l'importance qu'on doit attacher à l'examen analytique des produits d'art, et la convenance de simplifier le plus possible les opérations de laboratoire.

Traitement métallurgique. — On traite dans les usines la calamine et la blende.

Pour la calamine, le traitement commence par une calcination, dont le but est d'expulser à peu près la totalité de l'eau et de l'acide carbonique : la calamine calcinée est quelquefois conservée pendant un certain temps dans les magasins, avant d'être soumise à la réduction. Les minerais qui sont traités dans des usines éloignées des exploitations, par exemple les calamines d'Espagne qui sont traitées en Belgique, sont calcinés sur place; ils sont ensuite exposés aux intempéries atmosphériques; ils sont mouillés par l'eau de mer dans la cale des navires; ils absorbent une assez grande quantité d'eau, et même de l'acide carbonique, dans leur transport aux usines; et il est souvent nécessaire de les calciner de nouveau avant de les soumettre à la réduction. Calamine.

Trois procédés différents sont employés pour la réduction des calamines calcinées; on les désigne, d'après les localités où ils ont été employés dans le principe, sous les noms de procédé belge, procédé silésien, procédé anglais. L'infériorité du procédé anglais est actuellement bien démontrée, et on emploie

Digitized by Google

dans la plupart des usines de l'Europe la méthode belge ou la méthode silésienne, en modifiant la disposition des fours, la durée des opérations, etc., suivant la nature et la qualité des terres réfractaires et des combustibles, suivant l'aptitude de la population ouvrière et l'habileté des directeurs.

Dans ces deux méthodes, la calamine calcinée, réduite en sable, mélangée avec de la houille maigre, est introduite dans des creusets cylindriques, appuyés seulement par leurs extrémités (méthode belge), ou bien dans des moufles portant sur des banquettes (méthode silésienne). Les creusets et les moufles sont placés, en nombre très-grand, dans des fours chauffés à la houille, dans lesquels on s'efforce de répartir la chaleur aussi régulièrement que possible. Cette régularité dans la répartition de la chaleur n'a pas encore été obtenue d'une manière satisfaisante : dans tous les fours actuellement usités, quelques creusets ou moufles sont exposés à un feu trop violent, tandis que d'autres ne sont pas portés à une température suffisamment élevée.

Les matières chargées dans les creusets et dans les moufles s'échauffent avec plus ou moins de rapidité; l'eau et l'acide carbonique que renferme encore la calamine sont expulsés; la houille, progressivement décomposée par la chaleur, donne un volume considérable de gaz divers, principalement de gaz réducteurs, qui agissent peu à peu sur l'oxyde de zinc; il en résulte du zinc métallique, qui se volatilise. La réduction de l'oxyde de zinc a lieu également au contact du combustible; mais, le mélange n'étant pas intime, cette action directe du charbon est nécessairement très-limitée; ce sont les gaz de la distillation de la houille qui doivent être considérés comme le principal agent de la réduction.

Pendant les premières heures qui suivent le chargement, le dégagement d'eau et d'acide carbonique est assez abondant pour que le zinc en vapeur soit réoxydé presque complétement par l'eau et l'acide carbonique; on n'obtient pas du zinc métallique, mais bien seulement de l'oxyde. Le zinc ne commence à se condenser à l'état métallique, en dehors des fours, qu'à partir du moment où les gaz réducteurs provenant de la houille deviennent en proportion dominante.

La réduction cesse à peu près complétement, et les vapeurs de zinc ne sont plus entraînées en dehors des creusets et des moufles, lorsque la distillation de la houille est à peu près terminée.

Digitized by Google

Dans les fours belges, dans lesquels les creusets cylindriques, appuyés seulement par leurs extrémités, sont entourés de tous côtés par les flammes, la distillation de la houille et la réduction sont très-rapides; on est obligé de décharger les creusets avant que la réduction soit terminée, parce qu'ils sont exposés à plier sous le poids de la charge dès que la volatilisation du zinc devient très-lente. Au contraire, dans les moufles silésiens, qui portent par une large base sur des banquettes, la chaleur pénètre bien plus lentement dans l'intérieur des matières chargées, l'opération exige beaucoup plus de temps; on peut la faire durer pendant vingt-quatre et même plus de trente-six heures, jusqu'au moment où il ne se dégage plus de vapeurs de zinc.

La condensation des vapeurs métalliques est faite dans des appareils très-divers : on cherche à les disposer de telle manière que l'air extérieur ne puisse pas venir trop facilement en contact avec le zinc, tant qu'il est encore à une température élevée, et en même temps que la pression des gaz et vapeurs dans l'intérieur des creusets et des moufles ne soit pas notablement supérieure à la pression atmosphérique.

On trouve toujours dans les condenseurs du zinc métallique et des oxydes divers, les uns presque blancs, les autres d'un gris plus ou moins foncé. Les oxydes blancs contiennent principalement de l'oxyde de zinc; ils se forment surtout dans les premières heures des opérations; les oxydes gris renferment un mélange très-intime de zinc métallique très-divisé et d'oxyde de zinc.

La condensation n'est jamais complète, surtout dans les premières heures qui suivent le chargement ; une partie de l'oxyde et de la vapeur de zinc est entraînée au delà des condenseurs : il en résulte une perte notable de métal, qu'il est impossible d'éviter dans l'état actuel de la métallurgie.

Les résidus qui sont retirés des moufles et des creusets émettent presque toujours des flammes blanches très-vives, au moment où ils arrivent au contact de l'air : ils contiennent donc un peu de zinc métallique, qui brûle entièrement à l'air. L'oxyde qui en résulte se répand presque en entier dans l'atmosphère, sous forme de fumées blanches; les résidus refroidis ne renferment que la portion de l'oxyde de zinc qui a échappé à l'action réductrice.

Digitized by Google

La teneur de ces résidus est extrêmement variable, pour le même minerai et dans la même opération. Il n'est possible de régler convenablement le feu que pour une partie des nombreux creusets ou moufles que contient un four; pour une partie des autres, l'action du feu est trop vive; les réactions sont trop brusquées dans les premières heures de l'opération, la distillation de la houille est achevée avant que l'oxyde de zinc soit réduit entièrement; pour d'autres enfin, placés à une grande distance du foyer, les matières ne sont pas portées à un degré suffisamment élevé de chaleur, au moment où la charge doit être retirée d'après l'organisation du travail dans l'usine.

On cherche bien à régulariser autant que possible la réduction, en faisant varier le poids et la composition des charges dans les divers creusets ou moufles, d'après la place qu'ils occupent dans le four; mais ce moyen de régularisation n'est pas suffisant.

La teneur des résidus dépend également beaucoup de la nature des minerais et du procédé de traitement.

Les minerais très-chargés d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse, d'argile, d'oxyde de plomb, s'agglomèrent assez promptement, ce qui entrave beaucoup la réduction de l'oxyde de zinc, en rendant difficile ou même impossible le contact du gaz; les résidus sont relativement très-riches.

Les minerais contenant du silicate de zinc sont toujours d'un traitement difficile, car le silicate est bien plus lentement réduit que l'oxyde isolé; on prétend même, dans un certain nombre d'usines, que le silicate de zinc n'est pas notablement réduit, et qu'il se retrouve presque en entier dans les résidus.

Enfin les résidus des fours belges sont toujours plus riches que ceux des fours silésiens; cela résulte nécessairement de la disposition des creusets et des moufles dans les deux systèmes de fours.

Nous avons déjà signalé deux causes principales de perte de zinc dans le traitement : une partie des vapeurs de zinc s'oxyde, soit par l'eau et l'acide carbonique que les charges laissent dégager, soit par l'oxygène de l'air; la réduction est incomplète; les résidus retiennent toujours une proportion plus ou moins forte d'oxyde de zinc.

Nous devons citer encore d'autres causes de perte, qui, bien qu'accidentelles, exercent une grande influence sur le ren-

Digitized by Google

dement des minerais. Les creusets et les moufles *neufs* sont perméables aux vapeurs de zinc, et ne rendent pas, ou bien ne rendent que peu de métal, jusqu'au moment où leur surface extérieure est recouverte entièrement d'un vernis qui les rend imperméables. Les creusets et les moufles se fissurent, se *percent* assez fréquemment, et les vapeurs de zinc s'échappent dans le four, au lieu de venir se condenser à l'extérieur.

Les *fêlures* des creusets et des moufles proviennent souvent d'un défaut de soin dans la fabrication; mais elles sont produites aussi très-fréquemment par l'irrégularité de l'action des flammes, ou par l'inattention des ouvriers dans le chargement. Les creusets et les moufles sont percés par l'action corrosive des oxydes de fer et de manganèse, et plus rarement par l'oxyde de plomb. Ces accidents sont bien plus fréquents dans les fours belges que dans les fours silésiens.

Les oxydes sont utilisés soit pour la préparation du cadmium, car l'oxyde de ce métal se trouve pour ainsi dire en entier dans les premières fumées, soit pour l'extraction du zinc; quelquefois ils sont livrés au commerce comme couleur. Le traitement pour zinc des oxydes offre d'assez grandes difficultés, sur lesquelles nous ne pouvons pas insister ici : dans plusieurs usines on se contente de les mélanger avec les minerais.

Pour extraire le cadmium des oxydes, on les mélange avec de la houille maigre, et on chauffe assez lentement dans un moufle; on fractionne les oxydes qui se produisent : le cadmium se trouve presque en entier dans les premiers oxydes. On les soumet de nouveau à la réduction, en fractionnant les produits; on continue ainsi jusqu'à ce qu'on arrive à des oxydes qui puissent être considérés, d'après leur couleur, comme de l'oxyde de cadmium à peu près exempt d'oxyde de zinc. On fait alors la réduction de l'oxyde dans un creuset de laboratoire, et on coule le métal en bâtons cylindriques.

Le zinc obtenu dans le traitement est refondu dans des chaudières en terre réfractaire. Dans quelques usines, on a employé des chaudières de fonte, mais ces chaudières sont abandonnées maintenant presque partout : la fonte est lentement attaquée par le zinc, et le métal refondu est toujours ferreux. Le zinc est maintenu en fusion tranquille pendant un temps plus ou moins long, suivant la nature des minerais traités ; il faut prolonger beaucoup

Digitized by Google

la fusion lorsque le métal provient de la réduction de minerais plombeux : le zinc est alors plombeux, et il faut attendre que le plomb ait pu se séparer du zinc par liquation. On puise à la cuiller le métal en fusion, et on le verse dans des lingotières. Les derniers lingots contiennent presque tout le plomb; ils ne peuvent pas être vendus au même prix que les premiers.

Le zinc en lingots doit encore être refondu une fois lorsqu'il doit être laminé ou étiré. Le zinc destiné aux laboratoires doit être distillé avec lenteur; cette distillation ne suffit pas pour enlever au zinc les corps étrangers qu'il contient : on ne peut obtenir pour les usages des laboratoires du zinc suffisamment pur qu'en soumettant à la distillation du zinc en lingots, provenant de minerais presque rigoureusement purs.

Blende. Le traitement de la blende diffère peu de celui de la calamine. On commence par griller les minerais, de manière à transformer les sulfures en oxydes; ces derniers sont ensuite mélangés avec de la houille maigre, et traités dans des creusets ou dans des moufles, dans des fours du système belge ou du système silésien.

Le grillage de la blende exige presque toujours plusieurs opérations. On calcine les morceaux un peu gros dans des fours analogues aux fours à chaux : le minerai retiré des fours est refroidi brusquement. Dans cette première opération, l'action oxydante ne peut s'exercer qu'à la surface des morceaux; l'effet principal qu'on cherche à produire est de rendre les morceaux un peu gros d'une facile pulvérisation.

On pulvérise sous des meules la blende calcinée; on grille ensuite la blende dans des fours à réverbère; la disposition des fours doit être telle que le minerai, rapidement porté à une température élevée, au rouge presque vif, soit soumis à une action oxydante très-limitée; on cherche à réaliser dans les fours les conditions auxquelles on doit s'astreindre dans les laboratoires pour la transformation du sulfure de zinc en oxyde. La condition la plus importante est de limiter la quantité d'air de telle manière que le soufre puisse être expulsé presque en entier à l'état d'acide sulfureux.

Il est presque toujours impossible d'obtenir le résultat désiré, principalement pour les minerais contenant de la galène ou du calcaire : avec de pareils minerais, il se produit toujours, pendant le grillage, une assez forte proportion de sulfate de plomb

Digitized by Google

et de sulfate de chaux. Même pour les blendes presque pures, on n'arrive pas à l'oxydation totale des métaux en évitant tout à fait la formation des sulfates.

La blende grillée diffère donc notablement de la calamine calcinée : elle renferme presque toujours une petite quantité de sulfures métalliques et de sulfates divers ; elle contient très-rarement du silicate de zinc, car, à la température à laquelle on termine le grillage, le quartz et l'argile sont à peu près sans action sur l'oxyde de zinc.

Pendant la réduction dans les creusets ou dans les moufles, les sulfates sont en grande partie transformés en sulfures, qui restent dans les résidus, le zinc métallique n'entraîne, en se volatilisant, qu'une très-faible proportion de soufre. La blende renferme très-fréquemment des mouches de pyrite arsenicale ; l'arsenic est partiellement expulsé par le grillage ; la blende grillée ne contient que très-peu d'arséniates. Ces composés donnent naissance, pendant la réduction, à des arséniures : les vapeurs de zinc n'entraînent qu'une faible proportion d'arsenic.

Il doit y avoir une différence appréciable de pureté entre le zinc provenant de la calamine, et le zinc extrait de la blende ; cette différence est très-faible lorsque les opérations sont conduites avec les soins convenables ; elle se traduit par la présence d'un peu de soufre et d'arsenic dans le métal. Nous ne parlons pas du plomb, parce que ce métal se trouve peut-être plus fréquemment dans les calamines que dans les blendes.

ZINC MÉTALLIQUE.

On peut avoir à examiner au laboratoire le zinc en lingots, en feuilles, en fils, en grenailles, et, dans tous les cas, on se contente de recherches qualitatives. D'après les explications que nous avons données sur la composition des minerais et sur le traitement métallurgique, le zinc peut contenir, soit à l'état de traces, soit en proportions très-faibles : du plomb, du fer, du soufre, de l'arsenic, du carbone, du cadmium.

Quelques chimistes ont signalé la présence de traces de cuivre et d'étain dans des lingots de zinc. On peut comprendre que le zinc, en se volatilisant rapidement, entraîne un peu de cuivre, et la plupart des minerais, calamines et blendes, renferment une

Digitized by Google

proportion appréciable de ce métal. Quant à l'étain, ce métal n'a pas été reconnu, pour ainsi dire, dans aucun des minerais du zinc, on n'a donc pas à le rechercher dans le zinc du commerce ; sa présence dans quelques lingots doit être tout à fait accidentelle.

Nous indiquerons dans le chapitre suivant de quelle manière il faut procéder à la recherche du cadmium ; nous nous occuperons maintenant de la recherche qualitative du carbone, du soufre, de l'arsenic, du fer, du cuivre et du plomb. Nous admettrons, pour fixer les idées, qu'il s'agit d'un lingot de première fusion.

La dissémination des corps étrangers est très-irrégulière, on ne doit donc pas se borner à examiner un morceau pris dans une partie du lingot ; pour obtenir une indication suffisamment exacte sur la pureté du métal, il faut réduire le lingot tout entier en très-petits fragments, presque en sable, et prélever sur cette matière un échantillon moyen, avec des précautions analogues à celles qui sont adoptées pour les minerais pulvérisés.

1° *Recherche du carbone.* — On met en évidence la présence du carbone en opérant comme pour les fontes ; on attaque de 8 à 10 grammes de zinc par le brome dans une grande cornue contenant de l'eau, en prenant les précautions nécessaires pour que le métal soit entièrement recouvert par le brome, et ne vienne pas en contact avec l'eau.

Lorsque l'attaque paraît être complète, on décante l'eau qui contient les bromures en dissolution ; on distille le brome à très-basse température ; on lave le carbone avec de l'éther. S'il est en quantité suffisante, on le fait passer sur un filtre pesé ; on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau.

On considère l'augmentation de poids du filtre comme représentant le carbone contenu dans le zinc mis en expérience. Il est assez rare qu'on puisse peser le carbone, et, dans la plupart des cas l'expérience est plutôt qualitative que quantitative.

2° *Recherche du soufre.* — On peut suivre deux méthodes différentes pour la recherche ou pour l'évaluation du soufre :

1° Traiter le zinc par l'acide chlorhydrique, faire passer lentement les gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre, et rechercher le soufre dans le précipité qui est produit ;

2° Attaquer le zinc par l'eau régale bouillante, et constater la présence de l'acide sulfurique dans la liqueur acide.

Digitized by Google

Ces deux méthodes sont d'une application difficile, et ne permettent pas d'évaluer à peu près exactement le soufre.

En traitant un poids un peu fort, de 7 à 8 grammes, de zinc par l'acide chlorhydrique, on fait passer la totalité du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré, mais ce gaz est accompagné d'une proportion relativement énorme d'hydrogène libre, et on ne peut pas être certain qu'il soit entièrement absorbé par la dissolution ammoniacale de cuivre. On ne peut évaluer exactement que le soufre contenu dans le précipité qui se produit dans cette dissolution. Lorsqu'il ne se forme aucun précipité, on n'est pas en droit d'affirmer que le zinc proposé ne renferme pas trace de soufre.

Lorsqu'on emploie l'autre méthode, on se trouve en présence d'une difficulté différente.

On est encore obligé d'opérer sur un poids assez fort, sur 7 à 8 grammes, car le zinc contient ordinairement très-peu de soufre; il faut faire agir l'eau régale bouillante, pour éviter toute perte de soufre; l'action est extrêmement vive, et donne lieu à des projections.

On réussit cependant à dissoudre la totalité de la matière métallique, sans perte appréciable, avec moins de difficulté qu'on ne parvient, dans la première méthode, à faire absorber tout l'hydrogène sulfuré par la liqueur ammoniacale.

Lorsque tout le métal est dissous, on étend de beaucoup d'eau; on verse un peu de chlorure de barium, et on pèse le sulfate de baryte s'il est en quantité appréciable. Le sulfate de baryte étant un peu soluble dans l'acide azotique faible, on perd une fraction appréciable de ce sulfate. Le dosage du soufre est incertain.

3° *Recherche de l'arsenic.* — On peut très-aisément constater la présence de l'arsenic, et même l'évaluer avec une assez grande approximation, en suivant la marche que nous avons déjà tracée plusieurs fois.

On dissout 1 gramme du zinc dans l'eau régale; on ajoute 0gr,25 de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique; on verse de l'ammoniaque en grand excès; on lave par décantations le précipité de peroxyde de fer; on le dissout dans une très-petite quantité d'acide sulfurique; on essaye la liqueur acide dans l'appareil de Marsh. On évalue la proportion de l'arsenic d'après l'intensité des taches.

4° *Recherche du fer, du cuivre et du plomb.* — On dissout dans

Digitized by Google

l'acide azotique faible 10 ou 12 grammes de zinc; on étend d'eau, et on ajoute de l'ammoniaque en quantité suffisante pour que tout l'oxyde de zinc soit en dissolution; on laisse en repos pendant au moins vingt-quatre heures, sans boucher la fiole. L'ammoniaque libre absorbe un peu d'acide carbonique, et le carbonate d'ammoniaque ainsi formé suffit ordinairement pour compléter la précipitation du plomb : le zinc et le cuivre restent seuls en dissolution.

On décante la liqueur claire; on fait passer le précipité sur un filtre; on le lave avec de l'eau faiblement ammoniacale. On dissout les oxydes de fer et de plomb, sur le filtre même, par l'acide chlorhydrique étendu d'eau; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide, et on ajoute progressivement de l'eau. La présence du plomb dans le zinc proposé est indiquée par la formation d'un précipité noir, restant peu de temps en suspension. On reçoit le précipité sur un filtre; s'il est en quantité suffisante, on le transforme en sulfate de plomb, et on pèse ce dernier dans une capsule de porcelaine.

Le dosage est toujours incertain; d'un côté l'ammoniaque ne sépare pas nettement le zinc et le cuivre du fer et du plomb; la liqueur chlorhydrique dans laquelle on fait agir l'hydrogène sulfuré contient une petite quantité de zinc et de cuivre; le sulfure de plomb est accompagné de sulfure de zinc et d'une trace de sulfure de cuivre. D'un autre côté, pour transformer en sulfate le sulfure qui a été reçu sur un filtre, et qui adhère presque entièrement au papier, on doit brûler ce dernier, et on perd un peu de plomb dans la combustion du filtre.

Pour évaluer le fer, qui est resté dissous dans la liqueur chlorhydrique, on expulse l'hydrogène sulfuré par la chaleur; on sépare le soufre par filtration; on concentre la liqueur après avoir ajouté un peu d'acide azotique; on sature les acides par l'ammoniaque, et on pèse l'oxyde de fer calciné, s'il est en quantité suffisante. La détermination du fer, toutes les fois que la pesée est possible, est faite avec une approximation suffisante.

L'évaluation du cuivre peut également être faite avec une exactitude assez grande, en comparant la coloration de la liqueur ammoniacale à celles de dissolutions ammoniacales de même volume contenant des poids connus de cuivre.

Digitized by Google

CALAMINE CALCINÉE.

L'examen de la calamine calcinée doit être fait de manières différentes, suivant qu'on connaît ou qu'on ne connaît pas la nature du minerai qui a été soumis à la calcination. Dans le premier cas, les directeurs des usines peuvent aisément se rendre compte des modifications que le minerai a pu subir pendant la calcination; il importe seulement de déterminer la teneur en zinc, et la proportion d'eau et d'acide carbonique que renferme la calamine calcinée. Dans le second cas, il est utile de faire l'analyse complète, afin d'obtenir toutes les indications qui sont nécessaires pour le traitement métallurgique.

L'analyse doit être faite à très-peu près comme celle de la calamine non calcinée; nous devons renvoyer nos lecteurs aux explications que nous avons données dans le paragraphe précédent. Nous n'avons donc à considérer que le premier cas : il s'agit de déterminer la teneur en zinc, ainsi que la proportion d'eau et d'acide carbonique d'un échantillon de calamine calcinée.

Eau, acide carbonique. — On détermine l'eau et l'acide carbonique en calcinant 5 grammes de calamine dans un creuset de porcelaine, taré avec exactitude; on pèse le creuset après refroidissement. Il est inutile de doser séparément l'acide carbonique, car le seul renseignement important qu'on cherche à obtenir est de savoir si le minerai calciné contient une proportion d'eau et d'acide carbonique assez faible pour qu'on puisse le passer à la réduction sans le soumettre à une nouvelle calcination.

Teneur en zinc. — Dans quelques usines on détermine la teneur en zinc en employant une liqueur titrée, comme nous l'avons indiqué dans le second paragraphe. On attaque la calamine calcinée par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique; on verse de l'ammoniaque en excès; on évalue le zinc contenu dans la liqueur ammoniacale, à l'aide d'une dissolution titrée de monosulfure de sodium.

Ce procédé laisse beaucoup à désirer sous bien des rapports; mais on est obligé d'y recourir soit pour avoir une base pour l'acquisition des minerais, soit pour établir une comparaison approximative entre des minerais de même nature.

On n'a pas encore proposé une méthode suffisamment simple qui permette d'évaluer exactement le zinc, en sorte que si on renonce

Digitized by Google

à employer la dissolution titrée de sulfure alcalin, on doit appliquer aux minerais calcinés les procédés d'analyses que nous avons décrits pour la calamine. Dans ces procédés on n'arrive à doser le zinc qu'à la fin des opérations ; la détermination du zinc seul exige donc presque autant de temps que l'analyse complète.

BLENDE GRILLÉE.

La blende grillée au four à réverbère contient presque toujours une faible proportion de sulfures, des sulfates, des arséniates et des oxydes des différents métaux, zinc, fer, plomb, cuivre ; elle renferme souvent du sulfate et de l'arséniate de chaux. Les gangues telles que le quartz et le sulfate de baryte n'éprouvent pas, en général, d'altération appréciable pendant le grillage, et se retrouvent à l'état de mélange intime dans la blende grillée. Cependant le quartz donne naissance à des silicates lorsque le coup de feu qui termine le grillage est trop prolongé, ou donné à une température trop élevée.

On a donc à chercher, dans l'analyse d'une blende grillée, le soufre à l'état de sulfures et de sulfates, l'acide arsénique, les oxydes de fer, de plomb, de cuivre, de zinc, la chaux, le sulfate de baryte, le quartz, et dans certains cas les silicates. L'analyse exige plusieurs séries d'opérations.

1° *Recherche de l'arsenic.* — On attaque 1 gramme de blende grillée par l'eau régale ; on étend d'eau et on filtre ; on ajoute de l'ammoniaque en excès ; on lave le précipité par décantations : on le dissout dans une très-petite quantité d'acide sulfurique ; on essaye la liqueur acide dans l'appareil de Marsh. Les taches d'arsenic sont presque toujours assez faibles ; on peut évaluer l'arsenic d'après leur intensité et d'après la rapidité avec laquelle elles se produisent.

Il est inutile de tenir compte de la présence de l'arsenic pour les autres opérations. On ne doit même pas chercher à constater si l'arsenic est en entier à l'état d'arséniates, ou bien s'il se trouve en partie à l'état d'arséniure. Cette distinction ne peut être faite que pour les blendes qui contiennent quelques millièmes d'arsenic : on répète deux fois l'essai à l'aide de l'appareil de Marsh, après avoir attaqué la blende grillée, d'abord par l'acide chlorhydrique seul, ensuite par l'eau régale.

Digitized by Google

Nous ferons observer que, même pour les blendes très-arsenicales, il y a fort peu d'intérêt pour le métallurgiste à savoir que l'arsenic est à l'état d'arséniates ou bien en partie à l'état d'arséniure. Dans l'état actuel de la métallurgie du zinc, il est impossible de dire si l'arsenic que le zinc entraîne dans sa distillation, provient plutôt des arséniates que des arséniures.

2° *Acide sulfurique et soufre.* — On détermine en deux opérations le soufre qui se trouve dans la blende grillée à l'état de sulfures et à l'état de sulfates. On attaque des poids égaux du minerai par l'acide chlorhydrique seul et par l'eau régale; on pèse à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique que renferment les deux liqueurs acides. En comparant les deux poids de sulfate de baryte, on peut évaluer assez exactement le soufre des sulfures, tandis que le poids du sulfate de baryte qui est obtenu dans le traitement par l'acide chlorhydrique, permet de doser avec exactitude l'acide sulfurique des sulfates.

Ces déterminations ne donnent pas aux métallurgistes des indications très-utiles : il est impossible de savoir avec quels métaux est combiné le soufre qui se trouve à l'état de sulfures; il est également impossible de reconnaître si l'acide sulfurique est combiné avec l'oxyde de zinc, ou avec la chaux, ou avec les divers oxydes métalliques que renferme la blende grillée. On ne peut établir aucune relation certaine entre les nombres donnés par l'analyse pour le soufre et pour l'acide sulfurique, la quantité de zinc que les résidus du traitement métallurgique retiennent à l'état de sulfure, et la proportion de soufre que le zinc entraîne en distillant.

Les observations faites dans les usines dans lesquelles on traite des blendes de provenances différentes, ne permettent pas même de poser des règles certaines. On peut affirmer seulement que, pour des blendes de même nature, le rendement en zinc est plus élevé, le métal obtenu est plus pur, lorsque le grillage a laissé moins de sulfures non oxydés et moins de sulfates dans les blendes grillées.

Les déterminations dont nous venons de parler, du soufre et de l'acide sulfurique, n'ont actuellement de signification utile que comme termes de comparaison pour les grillages faits dans la même usine et sur le même minerai.

3° *Silicates.* — On évalue la proportion des silicates formés

Digitized by Google

pendant le grillage, en opérant de la manière suivante : on attaque 5 grammes de la blende par l'acide azotique, on évapore à siccité ; on traite le résidu par l'acide azotique ; on lave le résidu avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, pendant un temps assez long pour que le sulfate de plomb et le sulfate de chaux soient entièrement dissous.

Lorsque, après ces lavages prolongés, le résidu est encore coloré par de l'oxyde de fer, on le traite par l'acide chlorhydrique. On le lave, enfin, à l'eau bouillante, on le fait sécher à 100 degrés, on le calcine au rouge et on le pèse. On le traite ensuite par une dissolution faible de potasse ; on lave longtemps la partie insoluble, et on la pèse après calcination. La différence entre les deux poids obtenus représente la silice des silicates.

L'évaluation est à peu près exacte lorsque la blende ne contient pas de sulfate de baryte ; elle est, au contraire, très-incertaine pour les blendes à gangue barytique. Dans ce cas, en effet, on soumet à l'action de la dissolution alcaline un mélange de quartz, de sulfate de baryte et de silice, et il est impossible de préciser les réactions qui peuvent se passer. On obtient une plus grande approximation en modifiant de la manière suivante la dernière partie des opérations.

Après avoir pesé le résidu insoluble dans les acides, contenant quartz, sulfate de baryte et silice, on le fait chauffer à 100 degrés, pendant vingt-quatre heures, dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude ; on lave à l'eau bouillante la partie insoluble, on la traite par l'acide chlorhydrique faible ; dans la liqueur acide, on précipite la baryte par l'acide sulfurique ; on pèse le sulfate de baryte.

La matière indissoute dans l'acide faible est principalement du quartz, mais elle contient aussi un peu de silice ; il faut la faire chauffer très-modérément, et pendant quelques heures, dans une dissolution étendue de potasse ; on lave ensuite le quartz à l'eau bouillante ; on le pèse après calcination ; on calcule, enfin, la silice par différence.

L'interprétation du résultat, au point de vue métallurgique, est encore plus difficile que l'évaluation elle-même. On obtient avec plus ou moins d'approximation la silice des silicates qui ont été formés pendant le grillage, par l'action du quartz sur les oxydes : les procédés analytiques ne peuvent faire reconnaître

Digitized by Google

quels sont les oxydes qui se sont combinés avec l'acide silicique. Pour le métallurgiste, un seul silicate est important, c'est le silicate de zinc, à cause de la lenteur avec laquelle l'oxyde de zinc qu'il contient est réduit dans les creusets ou dans les moufles.

Le nombre obtenu pour la silice des silicates n'a pas de signification utile lorsqu'on ne considère qu'un seul échantillon de blende grillée, ou même lorsqu'on examine les produits du grillage de blendes très-différentes. Au contraire, lorsque dans une usine on cherche à comparer les minerais grillés, la provenance et la composition de la blende étant restées constantes, on peut admettre que les quantités de silicates de zinc sont à peu près proportionnelles à celles des silicates formés, et prendre les nombres obtenus pour la silice comme termes de comparaison des minerais grillés ;

4° *Dosage des oxydes.* — On procède aux séparations et aux dosages des oxydes, en suivant la marche que nous avons tracée pour les calamines contenant des sulfates. On attaque de 3 à 4 grammes de blende grillée par l'acide azotique ; on évapore à sec et on traite le résidu par l'acide azotique ; dans la liqueur acide, très-étendue d'eau, on verse de l'azotate de baryte en quantité suffisante pour précipiter l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. On purifie le précipité, absolument comme s'il s'agissait de faire le dosage de l'acide sulfurique.

On évapore à sec la liqueur azotique ; on chauffe le résidu entre 180 et 190 degrés ; on traite ensuite le résidu par l'azotate d'ammoniaque en dissolution concentrée : la partie insoluble contient seulement le peroxyde de fer et une partie du plomb à l'état de bioxyde.

Dans la dissolution d'azotate d'ammoniaque, on verse de l'ammoniaque ; on acidule par l'acide acétique, et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré. On grille sous le moufle le précipité de sulfure de zinc, qui est accompagné d'une très-petite quantité de sulfures de plomb et de cuivre. On pèse l'oxyde de zinc ; on le dissout dans l'acide azotique ; on précipite le plomb par l'ammoniaque et par l'oxalate. On transforme l'oxalate de plomb en oxyde par calcination sous le moufle, dans une capsule de porcelaine pesée d'avance. On évalue le cuivre d'après la coloration de la liqueur ammoniacale.

La liqueur acétique contient la chaux, et, de plus, un peu de baryte : on évapore à sec ; on calcine doucement le résidu ; on le

Digitized by Google

traite par l'acide chlorhydrique étendu ; on précipite la baryte par l'acide sulfurique ; la chaux, par l'oxalate d'ammoniaque et l'ammoniaque : on pèse la chaux à l'état de sulfate.

Le résidu de l'évaporation à sec de la première liqueur azotique retient presque toujours de l'oxyde de fer : on dissout cet oxyde dans l'acide chlorhydrique, et on emploie cette liqueur pour dissoudre les oxydes de fer et de plomb qui sont restés insolubles dans l'azotate d'ammoniaque. On précipite le plomb à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré ; on transforme le sulfure en sulfate de plomb, en opérant dans la capsule de porcelaine qui contient déjà un peu d'oxyde de plomb.

On procède enfin à la peroxydation du fer, à la précipitation par l'ammoniaque, à la calcination et à la pesée du peroxyde de fer.

Pour compléter l'analyse de la blende grillée, il faut encore faire la recherche du cadmium. Nous indiquerons dans le chapitre suivant la marche qu'il convient de suivre.

RÉSIDUS DU TRAITEMENT.

Les résidus de la réduction, retirés des moufles et des creusets, offrent une très-grande irrégularité dans leur composition ; ils sont en partie pulvérulents, en partie agglomérés, quelquefois même presque complétement fondus. Ils contiennent encore une proportion assez forte de combustible minéral, qui brûle en partie au contact de l'air, au moment du déchargement des fours. Ils renferment l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, etc., les gangues terreuses des minerais, les matières minérales de la houille utilisée comme réductif, plus ou moins altérés par l'action réductrice, partiellement combinés sous l'influence d'une température élevée. Ils sont plus ou moins riches en zinc, et ce métal s'y trouve à l'état d'oxyde, de silicate, de sulfure.

L'analyse complète de ces résidus est très-longue, très-délicate, et elle ne peut donner que des renseignements peu utiles au métallurgiste ; elle est impuissante à résoudre la question la plus importante :

Sous quels états chimiques le zinc se trouve-t-il dans les résidus?

On doit, en général, se contenter de constater si la houille em-

Digitized by Google

ployée a été complétement calcinée, et de déterminer la teneur en zinc.

En comparant l'état chimique du combustible minéral dans les résidus au rendement des minerais, à la marche des opérations, le directeur de l'usine peut apprécier la convenance d'augmenter ou de diminuer dans les charges la proportion de la houille maigre, ou d'employer une houille de qualité différente.

La teneur des résidus, comparée à celle des minerais traités, donne des indications utiles, mais incomplètes, sur les causes de perte dans le traitement métallurgique.

Combustible. — On sépare mécaniquement un poids un peu fort des fragments de combustible que contiennent les résidus. On les pulvérise, et on rend la poussière homogène par une trituration longtemps prolongée. On pèse 10 grammes de cette poussière ; on calcine au rouge très-vif dans un creuset de platine, en prenant les précautions nécessaires pour que l'air et les gaz oxydants ne puissent pas pénétrer dans le creuset. On pèse après refroidissement. La perte de poids permet de calculer très-exactement la proportion des matières volatiles que renferme encore le combustible des résidus.

Ce nombre, pris en valeur absolue et pour une seule opération, n'a pas de signification bien nette : il faut pouvoir comparer entre eux les nombres obtenus avec les combustibles provenant des résidus de plusieurs opérations, pour en déduire des observations utiles.

Teneur en zinc. — On pulvérise un poids assez considérable des résidus ; on rend la poudre homogène par une longue trituration ; on pèse 10 grammes de cette poudre, on la place dans une capsule de porcelaine, et on grille sous le moufle à la température strictement suffisante pour l'incinération du combustible. On attaque la matière par l'acide azotique, on évapore à sec ; on traite le résidu par l'acide azotique.

On évapore de nouveau la liqueur acide ; on calcine le résidu à près de 200 degrés ; on traite ce résidu par l'azotate d'ammoniaque. On dose seulement le zinc dans la dissolution. On ajoute de l'ammoniaque, on acidule par l'acide acétique ; on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré ; on transforme le sulfure en oxyde par grillage sous le moufle.

Le sulfure de zinc, ainsi précipité, est presque toujours accom-

Digitized by Google

pagné d'un peu de sulfures de plomb et de cuivre. Mais on peut négliger la présence de ces sulfures, toutes les fois du moins que le sulfure de zinc n'est pas trop fortement coloré.

Opérations complémentaires. — On doit chercher à obtenir un contrôle un peu plus sérieux du traitement métallurgique, en soumettant les résidus à une forte calcination dans un creuset fermé, et en constatant si dans cette calcination les résidus abandonnent une partie du zinc qu'ils contiennent.

On doit répéter deux fois la calcination ; on opère d'abord sur les résidus tels qu'ils sont retirés des creusets et des moufles, sans chercher à rendre plus intime le mélange du combustible avec les autres matières ; on calcine ensuite les résidus pulvérisés, après avoir rendu parfaitement intime et homogène le mélange du combustible avec les matières. Dans les deux cas, on détermine la proportion du zinc contenu dans les résidus calcinés, et on compare les deux nombres à la teneur en zinc des résidus eux-mêmes.

Ces comparaisons permettent de reconnaître dans quelles limites on pourrait, dans le traitement métallurgique, abaisser la teneur des résidus, soit en prolongeant la réduction et en la terminant à une température plus élevée, soit en mélangeant dans les charges, d'une manière très-intime, la houille maigre avec la calamine calcinée ou avec la blende grillée.

DÉBRIS DES CREUSETS ET DES MOUFLES.

L'examen des débris des creusets et des moufles doit être fait à plusieurs points de vue :

1° Il est intéressant de connaître approximativement la composition du vernis qui recouvre l'extérieur et qui rend les vases imperméables aux vapeurs de zinc ;

2° Lorsqu'un creuset ou lorsqu'un moufle a été percé, il est important de constater à quel oxyde métallique, contenu dans les minerais, il faut attribuer la formation de silicates fusibles ;

3° Les parties des creusets et des moufles qui sont peu colorées sont employées, après broyage, comme *ciment*, dans la fabrication des briques réfractaires, des moufles, des creusets : il est essentiel de constater au laboratoire que ces fragments ne contiennent pas une proportion appréciable d'oxydes métalliques.

Digitized by Google

1° Vernis extérieur. — Il n'est pas toujours facile de séparer mécaniquement le vernis qui recouvre les creusets et les moufles, car l'adhérence à la terre réfractaire est très-grande. On ne peut, pour ce motif, effectuer l'analyse que sur un poids assez faible, sur 2 grammes ou sur 3 grammes au plus.

On porphyrise la matière; on l'attaque par l'acide azotique concentré, à une très-douce chaleur, à 50 degrés au plus; on renouvelle l'acide à mesure qu'il est volatilisé. Les silicates qui constituent le vernis, sont lentement et difficilement décomposés par l'acide azotique : on parvient, cependant, à les attaquer presque complétement, en prolongeant pendant plusieurs jours l'action de l'acide. On évapore ensuite à siccité, et on traite le résidu par l'acide azotique un peu étendu.

La partie insoluble est la silice des silicates, mélangée quelquefois avec une petite quantité d'oxydes de fer et de manganèse. Lorsque le résidu est coloré d'une manière notable, on l'attaque de nouveau par l'acide chlorhydrique : on évapore la liqueur à siccité ; on traite le résidu par l'acide chlorhydrique; on pèse la silice après l'avoir lavée, séchée et calcinée.

On examine séparément les deux liqueurs acides.

Liqueur chlorhydrique. — Cette liqueur contient une petite quantité d'oxydes de fer et de manganèse; mais elle peut aussi renfermer un peu de tous les oxydes du vernis, lorsque la décomposition des silicates n'a pas été complète sous l'action de l'acide azotique.

On traite cette liqueur par l'ammoniaque; on lave le précipité avec de l'eau chargée d'ammoniaque : on conserve le précipité et les liqueurs ammoniacales.

Liqueur azotique. — Cette liqueur contient toutes les bases des silicates qui composent le vernis, à l'exception d'une petite fraction des oxydes de fer et de manganèse, et peut-être d'alumine et de chaux, qui se trouvent dans la liqueur chlorhydrique. Ces bases sont ordinairement l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, la chaux, la magnésie, quelquefois même l'oxyde de zinc et l'oxyde de plomb.

On évapore à sec la liqueur azotique; on chauffe lentement le résidu jusque vers 180 degrés ; on traite le résidu par l'azotate d'ammoniaque en dissolution concentrée. La partie insoluble contient l'alumine, les oxydes de fer, de manganèse et de plomb.

Digitized by Google

On les dissout dans l'acide chlorhydrique ; on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré ; on transforme le sulfure en sulfate ; on pèse le sulfate de plomb dans une petite capsule de porcelaine, préalablement tarée.

On chauffe la liqueur chlorhydrique de manière à expulser l'hydrogène sulfuré et à rassembler le soufre ; on filtre pour séparer le soufre ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, en faisant chauffer pendant quelques heures avec de l'acide azotique. On dissout dans cette liqueur le précipité qui a été produit par l'ammoniaque dans la première liqueur chlorhydrique, et on procède à l'évaluation de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse, en suivant la marche que nous avons déjà tracée tant de fois.

On réunit les liqueurs ammoniacales obtenues dans le traitement de la liqueur chlorhydrique, avec la dissolution d'azotate d'ammoniaque ; on acidule par l'acide acétique, et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré. Le zinc seul est précipité ; on transforme le sulfure en oxyde par grillage sous le moufle, et on pèse l'oxyde.

Le sulfure n'est pas toujours parfaitement blanc au moment de sa précipitation : il est mélangé d'un peu de sulfure de plomb, quelquefois même de sulfure de cuivre ; mais il est inutile de purifier soit le sulfure, soit l'oxyde de zinc ; il n'y a pas lieu d'obtenir une grande exactitude dans les divers dosages.

Dans la liqueur acétique, de laquelle le sulfure de zinc a été séparé par filtration, on précipite successivement la chaux et la magnésie : on pèse la chaux à l'état caustique et la magnésie à l'état de phosphate.

2° Creusets percés. — L'examen des parties percées des creusets ou des moufles n'exige pas de bien longues opérations : il s'agit seulement de reconnaître quels sont les oxydes métalliques qui ont formé des silicates très-fusibles, en se combinant avec le silicate d'alumine qui constitue principalement la pâte des creusets et des moufles.

On sépare les parties qui paraissent avoir été le plus complétement en fusion : on les porphyrise. On attaque 3 grammes par l'acide chlorhydrique concentré. Lorsque les silicates sont complétement décomposés, on étend d'eau ; on ajoute de l'ammoniaque en grand excès ; on porte à l'ébullition pendant plusieurs

Digitized by Google

heures ; on lave le précipité et la partie insoluble avec de l'eau ammoniacale.

On peut jeter ces liqueurs ammoniacales, qui ne peuvent contenir que de l'oxyde de zinc, de la chaux et de la magnésie, c'est-à-dire des oxydes qui n'ont pas pu déterminer la fusion facile du silicate d'alumine.

On traite par l'acide azotique le mélange de silice, d'alumine, d'oxydes de fer, de manganèse et de plomb, qui n'a pas été dissous par l'ammoniaque : on évapore à sec; on traite le résidu par l'acide chlorhydrique. On sépare la silice par filtration. Dans la liqueur acide, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré; on étend progressivement de beaucoup d'eau. S'il se forme un précipité un peu abondant de sulfure de plomb, on le sépare par filtration, on le transforme en sulfate, et on le pèse.

Il faut ensuite évaluer approximativement la proportion des oxydes de fer et de manganèse que contient la liqueur chlorhydrique. On expulse l'hydrogène sulfuré par la chaleur; on filtre; on fait passer le fer à l'état de peroxyde ; on fait agir l'ammoniaque en excès. Le précipité contient l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse. On le lave à l'eau bouillante; on le sèche à 100 degrés, et on le calcine au rouge; on le soumet ensuite à l'action de l'hydrogène pur et sec. Après refroidissement dans l'hydrogène, on traite la matière par l'eau très-faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique; on filtre pour séparer l'alumine.

On concentre la liqueur filtrée, après avoir ajouté de l'acide azotique ; on sature par l'ammoniaque; on pèse ensemble les oxydes de fer et de manganèse calcinés au rouge sous le moufle. On cherche ensuite à constater la présence du manganèse en fondant les deux oxydes avec de l'azotate de potasse, de la potasse et du carbonate de soude, au creuset de porcelaine, et en traitant la matière fondue et refroidie par une dissolution faible de potasse.

Observations. — Les nombres qui sont donnés par les opérations précédentes ne sont pas très-exacts, car le précipité produit par l'ammoniaque, dans la première liqueur chlorhydrique, entraîne une proportion fort appréciable d'oxyde de zinc, de chaux, de magnésie, qui ne sont plus tard séparés que très-incomplétement du plomb et des oxydes de fer et de manganèse. L'inexactitude des pesées n'a aucune importance dans le cas actuel : on ne cherche pas à faire une analyse rigoureuse. En opérant sur un

Digitized by Google

poids connu de matière, en pesant le sulfate de plomb, les oxydes de fer et de manganèse, on n'a qu'un seul but, de reconnaître si la matière fondue doit sa fusibilité à l'oxyde de plomb, ou bien aux oxydes de fer et de manganèse.

3° Fragments peu colorés des creusets et des moufles. — Les creusets et les moufles qui sont retirés des fours sont cassés au marteau, et les fragments sont triés avec beaucoup de soin. On sépare toutes les parties qui ont éprouvé un commencement de fusion, toutes celles auxquelles adhèrent les matières des charges ou le vernis extérieur. Tous les fragments qui paraissent ne contenir que de la terre réfractaire sont pulvérisés. Ainsi que nous l'avons déjà dit, le sable plus ou moins fin qui est ainsi obtenu, est utilisé comme ciment dans la fabrication des matériaux réfractaires. On n'a fait que très-rarement l'analyse de ce sable : il est cependant très-intéressant, pour les directeurs d'usines, de constater si cette matière ne contient pas une proportion très-appréciable d'oxyde de zinc et d'oxyde de plomb.

La présence de ces oxydes dans les parties en apparence les plus saines des moufles et des creusets n'a rien d'extraordinaire, puisqu'il est démontré depuis longtemps que les creusets et les moufles neufs sont traversés, pendant plusieurs jours, par les vapeurs métalliques. L'examen du sable, au laboratoire, doit avoir pour seul but la détermination des oxydes de plomb et de zinc.

On attaque 5 grammes de sable porphyrisé par l'acide azotique ; on évapore à sec ; on traite le résidu par le même acide. On doit toujours craindre que la liqueur acide ne contienne pas la totalité des oxydes métalliques qu'il s'agit d'évaluer : il est nécessaire de faire fondre la partie insoluble avec 2 parties de carbonate de soude, et de traiter la matière fondue par l'acide azotique. On évapore de nouveau à sec ; on traite le résidu par l'acide azotique.

On réunit les deux liqueurs acides qui contiennent les oxydes de zinc et de plomb, et, de plus, beaucoup de soude, d'alumine et un peu d'oxyde de fer. On ajoute de l'ammoniaque en excès ; on lave avec de l'eau ammoniacale le précipité d'alumine, d'oxyde de fer et d'oxyde de plomb.

Le précipité retient une certaine partie du zinc, même après des lavages prolongés : on le dissout dans l'acide azotique ; on

Digitized by Google

évapore à sec ; on chauffe le résidu jusque vers 180 degrés ; on le traite ensuite par l'azotate d'ammoniaque.

Après avoir séparé la partie insoluble qui retient la majeure partie de l'oxyde de plomb avec l'alumine et l'oxyde de fer, on fait agir l'oxalate d'ammoniaque et l'ammoniaque sur la dissolution. On réunit le précipité d'oxalate de plomb aux oxydes, qui n'ont pas été dissous par l'azotate d'ammoniaque ; on traite ces oxydes par l'acide chlorhydrique, et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré ; on transforme le sulfure de plomb en sulfate ; on pèse le sulfate de plomb.

Pour doser le zinc, on réunit les liqueurs ammoniacales qui contiennent l'oxyde de ce métal : on les acidule par l'acide acétique ; on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré ; on transforme le sulfure en oxyde par grillage sous le moufle, et on pèse l'oxyde de zinc.

OXYDES DE ZINC. — BLANC DE ZINC.

Les oxydes qui sont produits dans le traitement des minerais de zinc, présentent une grande diversité de composition : les uns sont presque blancs, et sont composés principalement d'oxyde de zinc ; d'autres sont d'un brun plus ou moins foncé, et contiennent une proportion notable d'oxyde de cadmium ; quelques oxydes sont mélangés avec la poussière de la houille chargée avec les minerais, ou avec des poussières des ateliers : ils ont une couleur grise ou noire. Les *oxydes gris*, qui se déposent dans les appareils de condensation, contiennent, à l'état de mélange intime, du zinc métallique très-divisé et de l'oxyde de zinc.

Le *blanc de zinc*, qui tend à remplacer la céruse dans la peinture, est préparé, *en général*, par la combustion des vapeurs de zinc dans un courant d'air un peu rapide. On en prépare cependant une certaine quantité par voie humide, en précipitant des dissolutions chlorhydriques ou sulfuriques de zinc par un carbonate alcalin, et en séchant le précipité à une température un peu élevée.

Nous n'avons pas à discuter ici les qualités de ces deux variétés de blanc de zinc, nous indiquons les deux modes de préparation, afin de préciser la marche qu'il faut adopter au laboratoire pour l'examen de ce produit.

Nous ne parlerons de la recherche du cadmium que dans le cha-

Digitized by Google

pitre suivant : nous n'avons donc à considérer ici que les oxydes blancs, les oxydes colorés par du charbon ou par des poussières d'atelier, les oxydes gris et le blanc de zinc.

Oxydes blancs. — Ces oxydes sont produits par l'oxydation des vapeurs de zinc métallique sortant des creusets et des moufles, principalement dans les premières heures qui suivent le chargement. Ils se forment presque entièrement par l'action de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique qui se dégagent des charges, et en petite quantité seulement, par l'action de l'air atmosphérique.

Les vapeurs de zinc entraînent un peu de plomb; l'eau et l'acide carbonique sont accompagnés de composés gazeux divers, contenant du soufre et de l'arsenic. Les oxydes blancs peuvent donc contenir un peu de carbonates de zinc et de plomb, de sulfites ou de sulfates, d'arsénites ou d'arséniates, de zinc et de plomb ; ils sont très-spongieux, et retiennent par conséquent un peu d'eau hygrométrique. Lorsqu'ils sont recueillis sur le sol de l'atelier, ils sont mélangés irrégulièrement d'une faible quantité de poussière, sable argileux et ferrugineux, houille très-divisée, calamine calcinée ou blende grillée, etc.

Il est bien rarement utile de faire l'analyse complète de ces oxydes ; il importe seulement de déterminer exactement leur teneur en zinc, et de reconnaître s'ils renferment des quantités appréciables de plomb, de soufre et d'arsenic.

On commence par griller sous le moufle, et au rouge sombre seulement, de 15 à 20 grammes de la matière ; on constate la perte de poids, qui représente l'eau, l'acide carbonique, la poussière de houille. On peut admettre que ce grillage ne fait pas perdre une quantité appréciable de soufre et d'arsenic, et que les oxydes grillés contiennent ces deux métalloïdes à l'état de sulfates et d'arséniates.

Acide sulfurique. — On évalue l'acide sulfurique contenu dans les oxydes grillés, en traitant 2 grammes de ces oxydes par l'acide chlorhydrique, en versant du chlorure de barium dans la liqueur acide très-étendue, et en pesant le sulfate de baryte, convenablement lavé, purifié et calciné. On calcule ensuite la proportion de soufre que contiennent les oxydes eux-mêmes.

Acide arsénique. — On dissout 1 gramme des oxydes grillés

Digitized by Google

dans l'acide azotique : on ajoute 0gr,25 environ de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique ; on sature les acides par l'ammoniaque ; on traite le précipité bien lavé par une très-petite quantité d'acide sulfurique ; on essaye la liqueur acide dans l'appareil de Marsh. D'après l'intensité des taches arsenicales, on calcule l'acide arsénique des oxydes grillés, et la proportion de l'arsenic dans les oxydes proposés.

Oxydes de plomb et de zinc. — On attaque 5 grammes des oxydes grillés par l'acide chlorhydrique ; on ajoute de l'eau et un excès d'ammoniaque ; on laisse en repos pendant un jour entier ; on décante la liqueur ; on lave par décantations, avec de l'eau ammoniacale, le précipité qui s'est produit : on verse un peu d'oxalate d'ammoniaque dans les liqueurs ammoniacales. S'il se forme un léger précipité d'oxalate de plomb, on le réunit à celui qui a été produit par l'ammoniaque : on doit seulement doser le zinc dans les liqueurs ammoniacales, et le plomb dans le précipité.

Pour doser le zinc, on acidule par l'acide acétique les liqueurs ammoniacales, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, on transforme le sulfure de zinc en oxyde par grillage sous le moufle.

Pour la détermination du plomb, on traite le précipité par l'acide chlorhydrique ; on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré ; on étend de beaucoup d'eau. Le plomb est précipité à l'état de sulfure ; on transforme le sulfure en sulfate, et on pèse ce sulfate dans une capsule de porcelaine préalablement tarée.

Observations. — On reconnaît aisément, à la couleur du précipité produit par l'ammoniaque, si les oxydes renferment une proportion appréciable d'oxyde de fer : on n'a, du reste, aucun intérêt à évaluer cet oxyde.

Oxydes colorés par des poussières de houille. — Ces oxydes sont généralement en quantité très-faible, et on les passe dans les charges sans les mélanger avec de la houille, sans déterminer leur teneur. Il peut être utile dans quelques cas particuliers, par exemple dans l'étude théorique d'un procédé de traitement des minerais de zinc, de se rendre compte des quantités de zinc que contiennent les produits secondaires : on doit alors opérer, sur les oxydes dont nous parlons maintenant, de la même manière que pour les oxydes blancs. On détermine la perte par grillage sous le moufle : dans la matière grillée, on fait le dosage du zinc. Il

Digitized by Google

est rationnel de pousser l'examen chimique un peu plus loin, et d'évaluer le soufre, l'arsenic et le plomb, et de vérifier si l'oxyde de fer est en proportion appréciable.

Il serait intéressant de constater quelle proportion de combustible minéral retiennent ces oxydes ; on peut obtenir une approximation à peu près suffisante, même dans le cas des oxydes qui sont mélangés avec des poussières des ateliers, en opérant de la manière suivante :

On traite un poids un peu considérable, de 8 à 10 grammes, d'oxydes par l'acide chlorhydrique ; lorsque l'attaque paraît être complète, on étend de beaucoup d'eau ; on laisse en repos pendant au moins vingt-quatre heures ; on décante la liqueur acide en la faisant passer à travers un filtre pesé d'avance ; on lave la partie insoluble par décantations, en ayant l'attention de faire passer les liqueurs décantées à travers le même filtre, et de laver chaque fois le filtre à l'eau bouillante. On recueille enfin la partie insoluble sur le filtre ; on achève le lavage à l'eau bouillante ; on sèche à 100 degrés et on pèse.

L'augmentation de poids du filtre comprend la houille et la partie quartzeuse des poussières des ateliers. On brûle le filtre, avec les matières qu'il renferme, dans une capsule de platine et sous le moufle : on pèse la matière grillée ; on calcule par différence la houille qui a été brûlée en même temps que le papier. L'évaluation n'est certainement pas très-exacte ; mais elle suffit, en général, pour les questions qu'on cherche à résoudre.

Oxydes gris. — Les oxydes gris contiennent du zinc métallique et de l'oxyde de zinc ; ils peuvent renfermer, en outre, un peu de plomb, de soufre et d'arsenic sous divers états chimiques. Pour ces matières, comme pour les oxydes blancs, il est intéressant de connaître la proportion du zinc et celle du plomb, quelquefois même celle de l'arsenic et du soufre ; dans certains cas particuliers, on doit chercher à constater quelle proportion de zinc se trouve à l'état métallique.

Nous n'avons rien à ajouter à ce que nous avons dit précédemment pour les dosages du zinc, du plomb, du soufre et de l'arsenic ; nous donnerons seulement quelques explications sur les procédés analytiques qui peuvent servir à constater la proportion du zinc métallique. On peut procéder de deux manières différentes :

Digitized by Google

1° Oxyder le zinc par l'acide azotique ; calciner assez fortement pour décomposer tous les azotates, et calculer la proportion du zinc métallique d'après l'augmentation de poids ;

2° Traiter la matière par l'acide sulfurique étendu, en recueillant l'hydrogène qui se dégage : on calcule alors la proportion du zinc d'après le volume du gaz.

Premier procédé. — On attaque 5 grammes d'oxydes gris par l'acide azotique très-étendu, dans une capsule de platine préalablement pesée. Lorsque le dégagement des vapeurs rutilantes a cessé, on évapore très-lentement à sec ; on chauffe progressivement le résidu au rouge ; on pèse après refroidissement. On calcule la proportion du zinc métallique d'après l'augmentation de poids p, en négligeant l'influence que peuvent exercer sur la pesée le soufre, l'arsenic et le plomb, qui absorbent certainement un peu d'oxygène. Cela revient à admettre que l'augmentation de poids représente l'oxygène que le zinc métallique a dû absorber pour passer à l'état d'oxyde. Le zinc métallique contenu dans les 5 grammes d'oxydes est égal à ... $p.\frac{406,59}{100}$: on peut admettre, sans erreur appréciable, que le poids du zinc métallique est égal à... $4p$.

Second procédé. — On place 3 grammes de la matière proposée dans un petit ballon, dont le col est fermé par un bouchon traversé par deux tubes : l'un est un tube en S, à entonnoir, par lequel on versera plus tard l'acide sulfurique ; l'autre est un tube recourbé, qui s'engage, sur la cuve à mercure, sous une grande éprouvette remplie de mercure.

L'appareil étant monté, on verse peu à peu de l'acide sulfurique étendu par le tube en S, jusqu'au moment où l'acide ne produit plus un dégagement de gaz. On chauffe pendant quelques instants à 100 degrés ; on laisse ensuite le ballon se refroidir. On verse par le tube en S de l'acide sulfurique très-étendu, en quantité suffisante pour remplir le ballon et le tube à dégagement ; on recueille ainsi dans l'éprouvette la totalité de l'hydrogène qui a été dégagé, l'air contenu au commencement de l'expérience dans le ballon et dans le tube, et l'air extérieur qui a été introduit par l'acide sulfurique.

On mesure le volume gazeux total que renferme l'éprouvette :

Digitized by Google

on en fait passer une partie dans un eudiomètre, avec la moitié de son volume d'oxygène pur. On fait passer une étincelle, et on mesure le volume gazeux disparu; on calcule ensuite la quantité, en volume et en poids, d'hydrogène contenu dans la totalité du gaz de l'éprouvette. Soit p le poids du gaz hydrogène dégagé par l'action de l'acide sulfurique : le poids cherché du zinc métallique est égal à ... $p.\ \frac{406,59}{12,50}$, ou à 32,50 p.

La détermination n'est peut-être pas toujours très-rigoureuse, parce que les composés du soufre et de l'arsenic, dans les oxydes gris, dégagent une petite quantité de gaz sous l'action de l'acide sulfurique ; mais l'erreur qui peut en résulter est généralement négligeable, en raison de la proportion très-faible de soufre et d'arsenic que renferme la matière proposée.

Blanc de zinc. — On peut avoir à examiner au laboratoire le blanc de zinc pulvérulent, tel qu'il est donné par la fabrication, et le blanc de zinc préparé pour la peinture, c'est-à-dire en pâte plus ou moins épaisse avec de l'huile.

Dans le premier cas, on reconnaît assez facilement, à l'aspect de la matière, si le produit a été fabriqué par voie sèche ou par voie humide. On peut se contenter de doser l'oxyde de zinc, l'oxyde de plomb et l'oxyde de fer, lorsque l'oxyde a été préparé par la combustion des vapeurs de zinc : il faut en outre déterminer ensemble l'eau et l'acide carbonique, lorsque le blanc de zinc a été obtenu par voie humide.

Dans le second cas, il faut d'abord se débarrasser du liquide organique, et on ne peut ensuite chercher dans la matière minérale que les oxydes de zinc, de plomb et de fer; il est impossible de reconnaître quel a été le mode de fabrication de l'oxyde de zinc.

Après les explications que nous venons de donner pour les analyses des minerais et des produits d'art du zinc, nous n'avons pas à insister sur la détermination de l'eau, de l'acide carbonique et des oxydes métalliques; nous n'avons à considérer que les procédés d'expulsion de l'huile dans le blanc de zinc préparé pour la peinture.

De tous les procédés qui ont été proposés, le plus simple est le grillage sous le moufle. L'opération exige quelques précau-

Digitized by Google

tions spéciales, car on a toujours à craindre l'action réductrice de la matière organique.

On place dans une capsule de porcelaine, préalablement pesée, de 8 à 15 grammes de la matière; on chauffe très-lentement, à 100 degrés au plus, jusqu'à ce que la matière soit bien desséchée; on la divise avec une spatule de platine; on imprègne cette matière avec un peu d'acide azotique étendu : on introduit la capsule sous un moufle chauffé au rouge sombre, et on l'avance très-lentement vers le fond du moufle. On retire la capsule et on broie la matière agglomérée avec un pilon d'agate. On remet la capsule sous le moufle, et on chauffe jusqu'au rouge. On pèse après refroidissement.

Après avoir ainsi déterminé le poids des oxydes fixes que renferme la matière préparée, on procède aux dosages de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de fer.

Digitized by Google

CHAPITRE XV.

CADMIUM. $Cd = 696,77$.

Le cadmium est plus blanc que le zinc; il a un éclat très-beau, mais il se ternit très-rapidement au contact de l'air humide; les *bâtons* de cadmium, tels qu'ils sont livrés par le commerce, sont gris et ternes à la surface.

Le cadmium est mou et flexible; il se laisse aisément laminer en feuilles minces; on peut l'étirer en fils très-fins. Sa densité est de 8,60. Il entre en fusion au-dessous du rouge sombre; on peut le distiller à une température inférieure au rouge vif.

Mis en présence de l'eau aérée, il se recouvre d'une croûte blanche d'oxyde hydraté. A l'aide de la chaleur, il décompose l'eau; il la décompose plus facilement sous l'influence des acides non oxydants, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique; il peut même se dissoudre, avec dégagement d'hydrogène, dans la plupart des acides organiques.

Oxyde. Le cadmium, chauffé au contact de l'air, brûle aussi énergiquement que le zinc, et passe à l'état d'oxyde, CdO; on ne connaît pas au métal d'autre degré d'oxydation. Cet oxyde est bien plus facilement réduit que l'oxyde de zinc par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, par les hydrogènes carbonés, par le charbon, etc.

Sulfure. Le cadmium ne forme qu'un seul sulfure : sa composition est représentée par la formule CdS; on peut l'obtenir par voie sèche et par voie humide.

Par voie sèche, le soufre se combine directement avec le métal à une température relativement peu élevée; mais ce mode de production ne peut pas être utilisé dans les analyses. On produit assez facilement le sulfure en chauffant au rouge, dans un creuset de porcelaine et à l'abri du contact de l'air, l'oxyde ou le carbonate de cadmium intimement mélangé avec un excès convenable de soufre. Nous rappellerons qu'on n'obtient pas le sulfure de zinc pur en chauffant, même très-fortement, l'oxyde de zinc avec du soufre.

Par voie humide, le sulfure de cadmium s'obtient facilement

Digitized by Google

par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une liqueur chlorhydrique ou sulfurique un peu étendue, et même sur une liqueur azotique. Avec ce dernier acide, il est indispensable de faire agir l'hydrogène sulfuré en grand excès, et de laver le sulfure avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la totalité de l'acide azotique ait été enlevée par les lavages.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, versé en excès suffisant dans un sel neutre de cadmium ou dans une liqueur ammoniacale, transforme l'oxyde en sulfure, qui se précipite. Le sulfhydrate transforme également en sulfure l'oxyde hydraté récemment précipité ; l'hydrogène sulfuré agit à peu près de la même manière que le sulfhydrate, mais moins énergiquement sur l'hydrate encore humide.

Le sulfure préparé par voie sèche est d'un jaune orangé très-éclatant; il est ordinairement pulvérulent, car il n'entre en fusion qu'au rouge blanc, et il est rare qu'on le porte à ce degré de chaleur, au moins dans les opérations analytiques. Lorsqu'on le fait refroidir lentement après l'avoir fondu, il cristallise en lamelles transparentes d'une belle couleur jaune. Il n'est pas volatil.

Le sulfure obtenu par voie humide est presque toujours d'un très-beau jaune; cependant il est d'un jaune orangé lorsqu'on l'obtient par l'action du sulfhydrate sur l'oxyde précipité par les alcalis caustiques. Cette coloration est peu stable, le sulfure orangé devient jaune après quelques heures de contact avec le sulfhydrate. Il est grenu, très-lourd, et se rassemble très-rapidement ; on peut le laver avec facilité. Il est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré.

Il est attaqué, lentement à froid, rapidement à l'aide de la chaleur, par l'acide chlorhydrique un peu concentré, et par l'acide sulfurique de force moyenne. L'acide chlorhydrique très-étendu est à peu près sans action sur le sulfure de cadmium.

L'acide azotique et l'eau régale, même très-étendus d'eau, dissolvent assez rapidement le métal du sulfure.

Le sulfure préparé par voie sèche a des propriétés analogues : il est attaqué moins facilement par les acides.

Le sulfure contient :

Cadmium	77,63
Soufre	22,37
	100,00

Digitized by Google

Chlorure. Le chlorure de cadmium, $CdCl$, obtenu par voie sèche, se présente sous forme de lamelles blanches, nacrées ; exposées à l'air humide, ces lamelles attirent assez promptement l'eau atmosphérique et se transforment en une matière blanche pulvérulente, qui ne change pas d'aspect par son contact prolongé avec l'air humide. Le chlorure de cadmium est donc bien moins avide d'eau que le chlorure de zinc.

Ce chlorure est fusible au rouge sombre; on peut le distiller sans altération au rouge vif.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. La dissolution dans l'eau laisse déposer, par évaporation lente, des cristaux très-nets, transparents; chauffés progressivement au rouge sombre, ces cristaux perdent de l'eau; le résidu de la calcination est du chlorure de cadmium non altéré.

Phosphure. On a préparé un composé bien défini de cadmium et de phosphore; nous n'exposerons pas ses propriétés, car on n'a pas à le produire dans les opérations analytiques. Il est d'un gris très-clair, très-friable, presque infusible. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique très-étendus l'attaquent aisément, avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

Alliages. Le cadmium paraît avoir beaucoup d'affinité pour plusieurs métaux, pour le zinc, pour le cuivre, pour le platine, etc. Ces alliages ont été peu étudiés, en raison de la rareté du cadmium.

§ 1. — Oxyde de cadmium. CdO.

L'oxyde de cadmium est d'un brun très-clair ou d'un brun presque noir, suivant les circonstances dans lesquelles il est obtenu. Sa densité est de 8,18; il est infusible et fixe. Il est insoluble dans l'eau, dans l'ammoniaque, dans les dissolutions des alcalis caustiques et des carbonates alcalins. Lorsqu'on laisse un peu longtemps l'oxyde anhydre en contact avec l'ammoniaque étendue, il devient blanc, en s'hydratant, et finit par se dissoudre en totalité. L'oxyde de cadmium se dissout assez rapidement dans la plupart des acides; l'acide acétique très-étendu, agissant à froid, ne le dissout que très-lentement.

Il forme avec l'eau un hydrate blanc, gélatineux, dont la composition doit se rapporter à la formule $CdO.2HO$. On l'obtient

Digitized by Google

en traitant une dissolution de cadmium par un alcali caustique, et en lavant pendant longtemps le précipité. L'hydrate ainsi préparé retient une proportion très-notable d'alcali, même après des lavages très-prolongés; la présence de l'alcali empêche de déterminer rigoureusement la composition de l'hydrate.

L'hydrate perd entièrement l'eau à une température peu élevée, vers le rouge sombre. Il se dissout très-rapidement dans l'ammoniaque et dans presque tous les acides; il attire l'acide carbonique de l'air avec autant de facilité que l'oxyde de zinc hydraté; il est insoluble dans les dissolutions alcalines, dans les carbonates alcalins, dans le carbonate d'ammoniaque et dans presque toutes les dissolutions de sels neutres.

L'oxyde de cadmium contient :

Cadmium	87,45
Oxygène	12,55
	100,00

L'hydrate, $CdO.2HO$, renferme :

Oxyde de cadmium	78,00
Eau	22,00
	100,00

SELS DE CADMIUM.

L'oxyde de cadmium est une base un peu moins forte que l'oxyde de zinc. Les sels neutres rougissent faiblement la teinture de tournesol. Presque tous les sels neutres de cadmium sont solubles dans l'eau; le carbonate, le phosphate, l'arséniate, l'oxalate sont insolubles, mais ils se dissolvent aisément dans les acides et dans l'ammoniaque. Nous n'avons à présenter qu'un très-petit nombre d'observations sur quelques sels de cadmium, sur l'azotate, sur le sulfate, sur le carbonate et sur l'oxalate.

Azotate de cadmium. — L'azotate de cadmium est déliquescent et très-soluble dans l'eau : en évaporant lentement sa dissolution, on obtient des cristaux transparents très-nets, qui contiennent 24 pour 100 d'eau. Lorsqu'on évapore à sec la dissolution azotique de l'oxyde de cadmium, l'azotate n'est pas décomposé : on dissout aisément le résidu en le traitant par l'eau.

Lorsqu'après avoir évaporé la dissolution à siccité, on chauffe le résidu jusque vers 200 degrés, l'azotate est partiellement dé-

Digitized by Google

composé : la décomposition est plus complète lorsque la liqueur renferme des azotates facilement décomposables, tels que ceux d'alumine, d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse. En faisant chauffer la matière calcinée, composée d'azotate et d'oxyde de cadmium, mélangé ou non avec des oxydes de fer, de manganèse, etc., dans une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, l'oxyde de cadmium se dissout lentement en déplaçant l'ammoniaque.

Sulfate de cadmium.—Le sulfate est très-soluble dans l'eau : la dissolution laisse déposer, par évaporation lente, de très-gros cristaux prismatiques, transparents, qui renferment 25,70 pour 100 d'eau. Le sulfate perd l'eau de cristallisation bien au-dessous du rouge sombre ; à cette température, l'oxyde de cadmium n'abandonne pas d'acide sulfurique : le sulfate ne se décompose même que partiellement au rouge vif.

Carbonate. — Le carbonate de cadmium, qui est obtenu par double décomposition, est le carbonate neutre anhydre. Il est blanc et pulvérulent, très-facilement décomposé par la chaleur, insoluble dans l'eau, dans le carbonate d'ammoniaque et dans les carbonates alcalins ; il se dissout lentement, mais complétement dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait agir une dissolution de carbonate dc potasse ou de soude sur un sel de cadmium neutre ou acide, on obtient la précipitation complète du cadmium à l'état de carbonate neutre. Le précipité est blanc, pulvérulent, et cependant il est très-difficile de lui enlever la totalité du carbonate alcalin dont il est imprégné au moment de sa production. On ne parvient à obtenir le carbonate de cadmium parfaitement exempt de carbonate alcalin qu'en divisant les lavages en deux périodes, c'est-à-dire en lavant le précipité à l'eau bouillante, avant et après dessiccation à 100 degrés. Cette difficulté, que présente le lavage d'une matière pulvérulente, semble indiquer que le carbonate de cadmium peut former des combinaisons imparfaitement définies avec les carbonates alcalins.

La précipitation par le carbonate d'ammoniaque n'est pas toujours très-nette ; lorsque le réactif est employé en excès, il reste un peu de cadmium en dissolution.

Oxalate de cadmium. — L'oxalate est blanc, pulvérulent, tout à fait insoluble dans l'eau, à peine soluble dans un grand excès

Digitized by Google

de sels ammoniacaux. Il se dissout rapidement dans la plupart des acides et dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on calcine l'oxalate de cadmium dans un creuset fermé, l'oxyde est partiellement réduit, une portion du cadmium se volatilise, il ne reste dans le creuset qu'une fraction plus ou moins faible de l'oxyde. Dans une capsule et sous le moufle, l'oxalate de cadmium peut être décomposé complétement, et transformé en oxyde, sans qu'il y ait perte de métal.

Caractères généraux. — Nous prendrons comme exemple une dissolution d'azotate.

Les alcalis fixes produisent des précipités blancs, un peu gélatineux, d'oxyde de cadmium hydraté, presque rigoureusement insoluble dans un excès de réactifs. L'hydrate se rassemble très-promptement; mais il est difficile de lui enlever la totalité des alcalis et des sels alcalins dont il est imprégné. Il retient encore une faible proportion d'alcalis, même lorsqu'il a été lavé de nouveau à l'eau bouillante, après dessiccation à 100 degrés. L'hydrate lavé longtemps est facilement soluble dans l'ammoniaque; il se dissout un peu plus difficilement dans ce réactif lorsqu'il est encore imprégné d'alcalis et de sels alcalins.

Les carbonates neutres et les bicarbonates alcalins produisent des précipités blancs, de carbonate neutre de cadmium, assez nettement insoluble dans un excès des réactifs, se déposant promptement, et difficile à laver. La précipitation du cadmium est très-nette.

L'ammoniaque versée progressivement dans la dissolution de cadmium produit d'abord un précipité blanc d'hydrate, qui se redissout rapidement dans un excès de réactif. La liqueur ammoniacale se trouble, et laisse déposer à peu près la totalité de l'hydrate de cadmium, lorsqu'on la porte à l'ébullition; l'hydrate se redissout par le refroidissement de la liqueur, lorsque toute l'ammoniaque libre n'a pas été expulsée par la chaleur, ou bien lorsqu'on ajoute une certaine quantité d'ammoniaque.

Les alcalis caustiques produisent des précipités blancs dans la liqueur ammoniacale; mais la précipitation du cadmium n'est à peu près complète que si on fait chauffer longtemps à l'ébullition. Les carbonates alcalins ne produisent pas de précipité dans la

Digitized by Google

liqueur ammoniacale, à moins qu'on ne fasse chauffer longtemps cette liqueur à 100 degrés.

Le carbonate d'ammoniaque précipite à très-peu près complétement le cadmium à l'état de carbonate neutre, à peine soluble dans un excès de réactif ; en présence de l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque ne produit aucun précipité.

L'acide oxalique produit un précipité blanc d'oxalate de cadmium dans la dissolution neutre ; le précipité est un peu soluble dans un excès d'acide oxalique ; il ne se produit pas lorsque la dissolution de cadmium renferme une proportion un peu notable d'acide azotique libre. On n'obtient la précipitation totale du cadmium à l'état d'oxalate qu'en faisant agir l'oxalate d'ammoniaque sur un sel neutre de cadmium, ou bien en saturant par l'acide oxalique une dissolution ammoniacale de cadmium. Le précipité d'oxalate disparaît rapidement lorsqu'on le traite par l'acide azotique, par l'acide chlorhydrique étendu, ou par l'ammoniaque.

La dissolution de l'oxalate dans l'ammoniaque est peu stable ; elle se trouble lorsqu'on la porte à l'ébullition ; elle laisse déposer la totalité de l'oxalate de cadmium lorsqu'on fait chauffer pendant un temps suffisant pour expulser la totalité de l'ammoniaque libre.

Le cyanure de potassium produit *dans la dissolution neutre* de cadmium un précipité blanc de cyanure de cadmium, entièrement soluble dans un excès du cyanure alcalin. Dans cette dissolution, le cadmium peut être entièrement précipité à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré. Nous rappellerons que dans les mêmes circonstances le zinc n'est précipité à l'état de sulfure ni par l'hydrogène sulfuré, ni même par le sulfhydrate.

Le phosphate et l'arséniate de soude produisent, *dans la dissolution neutre* de cadmium, des précipités blancs, volumineux, gélatineux, de phosphate et d'arséniate de cadmium, très-solubles dans les acides, à peine solubles dans les sels ammoniacaux, mais un peu solubles dans l'ammoniaque ; on peut faire disparaître entièrement les précipités en les lavant à l'eau ammoniacale, ou en les traitant de suite par un excès d'ammoniaque.

Le carbonate de baryte et le carbonate de chaux pulvérisés précipitent rapidement et complétement, à froid, le cadmium à l'état de carbonate neutre. Quelques chimistes ont conseillé d'utiliser cette réaction pour séparer le cadmium du zinc et d'autres mé-

Digitized by Google

taux, que les carbonates alcalins-terreux ne précipitent pas à froid; mais si les réactions des carbonates de baryte et de chaux sont très-nettes, lorsqu'on les fait agir sur une liqueur contenant un seul sel de cadmium, de zinc, de nickel, etc., elles perdent beaucoup de leur netteté, lorsqu'on opère sur une dissolution qui contient des sels de ces divers métaux. Ainsi, par exemple, une dissolution d'azotates de cadmium et de zinc, traitée par le carbonate de baryte, laisse déposer la totalité du cadmium et une partie du zinc à l'état de carbonates.

Les prussiates produisent des précipités d'un blanc jaunâtre, solubles dans l'acide chlorhydrique ; ces réactions ne sont pas nettes dans une dissolution azotique contenant une proportion un peu grande d'acide libre.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, agissant sur la dissolution neutre, ou sur une liqueur ammoniacale, produit un précipité jaune, grenu, de sulfure de cadmium. Le précipité se rassemble presque immédiatement ; il peut être lavé au contact de l'air, sans qu'il y ait altération.

L'hydrogène sulfuré produit un précipité jaune de sulfure de cadmium, insoluble dans un excès de réactif. Lorsqu'on recueille le précipité sur un filtre, et lorsqu'on le lave avec de l'eau pure, la plus grande partie du cadmium se redissout pendant les lavages ; cette dissolution est due à l'action de l'acide azotique dont le sulfure est imprégné ; dès que l'hydrogène sulfuré n'est plus en excès, l'acide azotique dissout le cadmium. On ne peut préserver le sulfure de cette altération qu'en le lavant à plusieurs reprises, par décantation, avec de l'eau presque saturée d'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on opère sur une liqueur chlorhydrique, la précipitation du cadmium par l'hydrogène sulfuré est complète, alors même que la liqueur est franchement acide : le sulfure peut être lavé avec de l'eau pure, par décantations et sur un filtre. Il faut seulement ne pas laisser au contact de l'air le sulfure imprégné d'acide chlorhydrique, car le sulfure s'altère promptement : le cadmium s'oxyde assez rapidement par l'oxygène de l'air en présence de l'acide libre.

La précipitation du cadmium par l'hydrogène sulfuré réussit très-bien dans une liqueur acétique ; en présence de cet acide, il faut encore avoir l'attention de ne pas laisser le sulfure exposé

Digitized by Google

au contact de l'air, avant que l'acide libre dont il est imprégné ait été enlevé par des lavages prolongés.

Le zinc métallique précipite le cadmium de ses dissolutions ; la réaction est incomplète lorsqu'on opère sur une liqueur azotique ; elle est très-nette dans le cas d'une dissolution chlorhydrique ; le cadmium se sépare de la dissolution sous forme de paillettes grises, douées de l'éclat métallique. Le fer agit de la même manière que le zinc.

Matières organiques. — Les matières organiques empêchent la précipitation du cadmium par les alcalis fixes ; on admet, en général, que ces matières n'ont aucune influence sur l'action des carbonates alcalins ; il est cependant très-prudent de n'employer ces réactifs pour précipiter le cadmium que dans les liqueurs qui ne renferment aucune substance organique. L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate permettent d'obtenir avec certitude la précipitation complète du cadmium.

Chalumeau. — L'oxyde de cadmium, chauffé seul à la flamme oxydante et sur le fil de platine, n'éprouve aucune altération. Sur le charbon, et à la flamme réductive, l'oxyde est réduit très-rapidement : le métal se volatilise, ses vapeurs se réoxydent en arrivant au contact de l'air ; l'oxyde ainsi reproduit se dépose sur le charbon, en formant une auréole d'un brun plus ou moins foncé.

Lorsqu'on opère sur l'oxyde de zinc contenant un peu d'oxyde de cadmium, on met très-aisément ce dernier oxyde en évidence ; on chauffe pendant quelques instants l'oxyde de zinc à la flamme intérieure et sur le charbon ; l'oxyde de zinc est réduit seulement en partie, tandis que l'oxyde de cadmium est réduit complétement ; les deux oxydes, reproduits au contact de l'air, forment sur le charbon une auréole dans laquelle on reconnaît aisément l'oxyde de cadmium à sa couleur brune. En chauffant trop longtemps, on réduit la totalité de l'oxyde de zinc, et on ne peut plus distinguer dans l'auréole la couleur brune de l'oxyde de cadmium.

L'oxyde de cadmium, chauffé à la flamme extérieure, avec le borax ou avec le sel de phosphore, donne des perles transparentes, jaunes tant qu'elles sont chaudes, devenant incolores par refroidissement ; les perles sont laiteuses lorsque la proportion de

Digitized by Google

l'oxyde métallique est très-grande. A la flamme intérieure, et sur le charbon, l'oxyde de cadmium est difficilement, mais à peu près complétement réduit, même en présence d'un excès de borax ou de sel de phosphore; on obtient sur le charbon l'auréole brune caractéristique du cadmium.

Les sels de cadmium se comportent à peu près comme l'oxyde; lorsqu'il s'agit de constater la présence du cadmium dans un mélange de sels divers, on chauffe ce mélange avec de la soude, sur le charbon et à la flamme intérieure; on obtient en peu de temps l'auréole brune. On peut l'obtenir également avec le borax et avec le sel de phosphore. La réduction de l'oxyde de cadmium, en présence du sel de phosphore, est facilitée par addition d'une petite quantité d'étain métallique.

§ 2. — Dosage du cadmium.

Le cadmium n'a été signalé jusqu'à présent que dans un certain nombre de gisements de calamine et de blende; d'après les procédés d'analyse que nous avons exposés pour les minéraux et pour les produits d'art du zinc, le cadmium est séparé en même temps que le zinc; il se retrouve en entier à l'état d'oxyde dans l'oxyde de zinc qui est porté sur la balance.

Nous n'avons donc à considérer le dosage du cadmium que dans deux cas particuliers :

1° Lorsque le métal est seul dans une liqueur azotique ou chlorhydrique;

2° Lorsque la liqueur acide renferme beaucoup d'oxyde de zinc et un peu d'oxyde de cadmium.

Premier cas. — Liqueur acide contenant seulement le cadmium. — On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide très-étendue; on lave par décantations le précipité de sulfure de cadmium, en employant de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré lorsque la liqueur proposée renferme de l'acide azotique. On reçoit ensuite le sulfure sur un filtre, on fait sécher à 100 degrés; on sépare le plus possible le sulfure du papier; on brûle ce dernier seul dans une capsule de porcelaine; on réunit les cendres au sulfure dans un creuset de porcelaine préalablement taré;

Digitized by Google

on recouvre le tout d'un peu de fleur de soufre. On place le creuset de porcelaine dans un creuset de terre, en disposant quelques fragments de charbon entre les deux couvercles ; on chauffe peu à peu jusqu'au rouge. Après refroidissement, on retire le creuset de porcelaine et on le pèse.

On considère l'augmentation de poids comme représentant le sulfure de cadmium CdS : ce sulfure contient 77,63 pour 100 de métal.

Second cas. — Liqueur acide contenant du zinc et du cadmium. — Nous admettons que la liqueur proposée, azotique ou chlorhydrique, contient une proportion de zinc très-forte et très-peu de cadmium.

On verse dans cette liqueur une dissolution un peu étendue de potasse caustique, en excès assez grand pour dissoudre la majeure partie de l'oxyde de zinc qui est d'abord précipité. On fait chauffer pendant quelques heures à l'ébullition ; on laisse refroidir autant que possible à l'abri du contact de l'air ; on lave le précipité par décantations avec une dissolution faible de potasse.

Le précipité contient la totalité de l'oxyde de cadmium, mais il retient une quantité fort appréciable d'oxyde de zinc : la majeure partie de l'oxyde de zinc se trouve dans les liqueurs alcalines.

On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique ; on ajoute de l'eau en quantité telle que la liqueur acide contienne environ 1 partie d'acide chlorhydrique pour 5 parties d'eau ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en excès ; on lave le précipité par décantations avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré.

La liqueur acide contient un peu de zinc ; le précipité de sulfure de cadmium est mélangé avec une proportion encore fort appréciable de sulfure de zinc. On traite ce mélange de sulfures par l'acide chlorhydrique concentré ; on étend d'eau lorsque les deux métaux sont dissous ; on recommence la précipitation du cadmium par l'hydrogène sulfuré.

On continue ainsi jusqu'à ce qu'on obtienne une liqueur chlorhydrique dans laquelle l'hydrogène sulfuré produise un précipité d'un jaune bien franc, se déposant rapidement, sans qu'il reste de trouble blanc dans la liqueur acide. On peut alors espérer que le sulfure de cadmium ne renferme plus de zinc.

Digitized by Google

Pour s'en assurer, on décante la liqueur chargée d'hydrogène sulfuré ; on sature l'acide par l'ammoniaque ; on bouche la fiole, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures. Si, après ce temps, il ne s'est produit qu'un dépôt presque inappréciable de sulfure de zinc, on admet que le sulfure de cadmium est exempt de zinc. On chauffe ce sulfure au rouge dans un creuset de porcelaine, préalablement pesé, à l'abri du contact de l'air. Après refroidissement, on pèse le sulfure de cadmium dans le creuset.

Observations. — Le procédé de séparation du zinc et du cadmium s'appuie sur deux réactions :

1° L'oxyde de zinc est soluble dans une dissolution de potasse, tandis que l'oxyde de cadmium n'est pas soluble dans la liqueur alcaline ;

2° L'hydrogène sulfuré précipite complétement le cadmium dans une liqueur acide, tandis qu'il ne précipite que partiellement le zinc à l'état de sulfure, lorsque l'acide libre est en proportion un peu forte.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la solubilité de l'oxyde de zinc dans la dissolution de potasse n'est pas nette en présence de l'oxyde de cadmium ; de même, l'hydrogène sulfuré précipite une proportion très-notable du zinc, en même temps que le sulfure de cadmium. On ne peut donc arriver qu'à une séparation approchée des deux métaux, et on n'obtient ce résultat qu'en répétant plusieurs fois la précipitation par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur franchement acide. A chaque précipitation nouvelle, le sulfure de cadmium entraîne une proportion bien plus faible de sulfure de zinc. Lors donc que la séparation des deux métaux est considérée comme suffisamment exacte, le sulfure de cadmium retient encore au moins une trace de sulfure de zinc.

Il est impossible de ne pas perdre un peu de cadmium dans des opérations aussi multipliées ; le poids du sulfure, calciné au rouge, à l'abri du contact de l'air, donne donc une évaluation trop faible du cadmium contenu dans la liqueur acide proposée.

Le dosage du zinc présente des difficultés à peu près insurmontables, au moins dans le cas spécial que nous avons choisi pour exemple. En effet, pour déterminer approximativement le cadmium dans une liqueur acide contenant beaucoup de zinc et peu de cadmium, il est nécessaire d'opérer sur un volume de

Digitized by Google

liqueur qui renferme un poids notable de cadmium et, par conséquent, une quantité considérable de zinc.

Le zinc est contenu en grande partie dans la dissolution alcaline, en partie dans les liqueurs chlorhydriques successives, dans lesquelles on a précipité le cadmium à l'état de sulfure. On doit aciduler par l'acide acétique la dissolution alcaline, précipiter le zinc par l'hydrogène sulfuré, et laver le sulfure par décantations avec de l'eau acidulée par l'acide acétique, et chargée d'hydrogène sulfuré. Ces lavages exigent beaucoup de temps, et cependant ils ne suffisent pas pour enlever au sulfure de zinc la totalité des sels alcalins dont il est imprégné. On redissout le sulfure dans l'acide chlorhydrique ; on réunit à cette liqueur celles qui contiennent le reste du zinc. On traite ces liqueurs acides par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque, on lave le sulfure de zinc par décantations avec du sulfhydrate très-étendu d'eau.

Le précipité est extrêmement volumineux, et il est impossible de le débarrasser complétement du chlorhydrate d'ammoniaque et même des sels alcalins dont il est imprégné. On doit le redissoudre dans l'acide chlorhydrique concentré, ajouter un excès d'ammoniaque, aciduler par l'acide acétique, précipiter encore une fois le zinc à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, et laver longtemps ce sulfure par décantations avec de l'eau acidulée par l'acide acétique et chargée d'hydrogène sulfuré.

Ces lavages prolongés enlèvent certainement au sulfure de zinc la totalité des sels des alcalis fixes, mais ils ne suffisent pas pour le débarrasser complétement du sel ammoniacal. Dans la transformation du sulfure en oxyde, on perd certainement une partie du zinc, qui se volatilise à l'état de chlorure.

La transformation du sulfure en oxyde est en outre très-pénible ; on ne parvient pas toujours à éviter la formation d'une certaine proportion de sulfate de zinc. La pesée de l'oxyde de zinc est donc très-incertaine, et on n'y arrive qu'après des opérations extrêmement longues.

Il est bien préférable d'évaluer le zinc sur une autre partie de la liqueur proposée : on opère sur un volume de liqueur qui contienne au plus 2 grammes d'oxyde de zinc ; on la transforme en dissolution acidulée par l'acide acétique ; on précipite le zinc et le cadmium ensemble par l'hydrogène sulfuré.

Le volume du précipité n'étant pas trop grand, il est possible

Digitized by Google

de le laver convenablement par décantations, en employant de l'eau acidulée par l'acide acétique et chargée d'hydrogène sulfuré. On grille les sulfures sous le moufle avec les précautions que nous avons indiquées dans le chapitre précédent pour le sulfure de zinc seul; on pèse le mélange d'oxydes de zinc et de cadmium, en négligeant la petite quantité de sulfates qui a pu se former. On retranche du poids obtenu l'oxyde de cadmium qui est donné par la première série des opérations, et on calcule l'oxyde de zinc par différence.

§ 3. — Minéraux et produits d'art.

Le cadmium se trouve en petite quantité dans quelques minerais de zinc, notamment dans la calamine et dans la blende. On peut reconnaître sa présence dans les produits du traitement métallurgique de ces minerais, dans la calamine calcinée, dans la blende grillée, dans les premiers oxydes qui se forment pendant la réduction. Le zinc métallique n'en renferme ordinairement que des traces inappréciables.

Le cadmium est préparé, dans un petit nombre d'usines, par le traitement spécial des premiers oxydes. Dans les fabriques de produits chimiques, on prépare, en partant du métal, le sulfure de cadmium et différents sels. Le sulfure a seul des applications dans les arts.

On ne trouve dans la nature qu'un seul minéral, c'est le sulfure, qui est extrêmement rare.

Nous examinerons le minéral *la greenockite,* le cadmium métallique, le sulfure artificiel; nous indiquerons ensuite de quelle manière il faut procéder à la recherche du cadmium dans les minerais et dans les produits d'art du zinc, en prenant comme exemple la blende grillée.

SULFURE DE CADMIUM. — GREENOCKITE.

Ce minéral n'a été rencontré que dans une seule localité, à *Bishopton* (Écosse), dans un trapp porphyrique et amygdaloïde; il est accompagné de prehnite. Il se présente en petits cristaux prismatiques, dont la forme primitive est le prisme hexagonal régulier. Leur couleur varie du jaune de miel au jaune orangé;

Digitized by Google

ils sont peu durs ; leur densité varie de 4,80 à 5,00. L'acide chlorhydrique concentré les attaque assez facilement, avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; leur composition se rapporte à la formule CdS, car l'analyse d'un échantillon très-nettement cristallisé a donné :

Cadmium	77,30
Soufre	22,56
	99,86

CADMIUM MÉTALLIQUE.

Le cadmium est livré par les usines moulé en cylindres d'un faible diamètre ; le métal est ordinairement assez pur et ne renferme qu'une petite quantité de zinc. On a signalé, comme une exception, la présence d'un peu de plomb dans quelques échantillons de cadmium.

L'examen du cadmium n'exige qu'un petit nombre d'opérations ; la plus importante, nous pouvons même dire la seule qui soit réellement essentielle, est la détermination rigoureuse du cadmium contenu. Il convient, en outre, de constater que le métal proposé ne renferme, comme corps étrangers, que du zinc et des traces de plomb.

Détermination du cadmium. — On attaque 3 grammes du cadmium proposé par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique. Lorsque le métal est entièrement dissous, on étend d'eau et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré ; on laisse le précipité se rassembler, on le lave par décantations avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et presque saturée d'hydrogène sulfuré ; on achève le lavage avec de l'eau pure.

Avant de recueillir le sulfure de cadmium sur un filtre, on verse de l'ammoniaque dans les liqueurs décantées, qui contiennent encore beaucoup d'hydrogène sulfuré. S'il se forme un précipité appréciable de sulfure de zinc, ce qui arrive le plus ordinairement, on doit chercher à obtenir une séparation des deux métaux plus nette que celle qui est produite par une seule précipitation. On dissout le sulfure de cadmium dans l'acide chlorhydrique concentré ; on étend d'eau ; on fait arriver de nouveau de l'hydrogène sulfuré. On lave encore le précipité de sulfure de cadmium avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et

Digitized by Google

chargée d'hydrogène sulfuré. On réunit toutes les liqueurs décantées, et on sature l'acide par l'ammoniaque.

On continue ces opérations jusqu'à ce que les liqueurs chlorhydriques décantées ne laissent plus déposer qu'une trace impondérable de sulfure de zinc, lorsqu'on sature par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré. On peut alors considérer le sulfure de cadmium comme suffisamment pur; on le reçoit sur un filtre; on procède ensuite à la pesée du sulfure, calciné au rouge dans un creuset de porcelaine, en suivant la marche que nous avons tracée dans le paragraphe précédent.

Évaluation du zinc. — On réunit toutes les liqueurs provenant des lavages multipliés du sulfure de cadmium; on sature par l'ammoniaque, on ajoute, si cela est nécessaire, un peu de sulfhydrate; on laisse le sulfure de zinc se déposer; on le lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Lorsque le sulfure de zinc est en quantité appréciable, on le transforme en oxyde; on pèse l'oxyde de zinc, et on calcule la proportion du zinc métallique.

Recherche du plomb. — Il est très-difficile de constater la présence d'une trace de plomb dans le cadmium : les précipitations du cadmium par l'hydrogène sulfuré sont faites dans des liqueurs fortement acides. Le plomb ne se dépose pas à l'état de sulfure noir; la présence du plomb n'est indiquée dans aucune des opérations que nous venons d'exposer, et qui conduisent à la détermination du cadmium et du zinc.

Il faut attaquer au moins 5 grammes de cadmium par l'acide azotique, ajouter de l'eau, de la potasse en excès, et faire passer du chlore dans la liqueur alcaline, préalablement chauffée à 100 degrés, jusqu'à la saturation de l'alcali. La partie insoluble contient alors : le plomb à l'état de bioxyde, le zinc et le cadmium à l'état de protoxydes.

On lave cette matière par décantations avec de l'eau pure; on la traite ensuite par l'acide azotique très-étendu. Les oxydes de zinc et de cadmium sont rapidement dissous par cet acide, qui laisse le bioxyde de plomb insoluble. On n'a presque jamais à peser le bioxyde : on peut seulement constater sa présence.

SULFURE DE CADMIUM ARTIFICIEL.

Le sulfure de cadmium que livrent les fabriques de produits chimiques est quelquefois du sulfure presque rigoureusement

Digitized by Google

pur, mélangé seulement avec une faible proportion de sulfure de zinc : quelquefois le sulfure contient, à l'état de mélange intime, diverses matières étrangères, blanches ou colorées en jaune ou en jaune orangé. Parmi les matières blanches, nous citerons le quartz, l'argile blanche, le kaolin, le sulfate de baryte, le sulfate de chaux. Les matières colorées qui sont mélangées le plus ordinairement avec le sulfure de cadmium sont les sulfures d'arsenic et d'antimoine.

Dans l'examen du *jaune de cadmium* au laboratoire, on doit s'attacher principalement à la détermination rigoureuse du cadmium, et à reconnaître la nature et, jusqu'à un certain point, la proportion des matières étrangères qui ont été mélangées à dessein. L'aspect du produit livré par les fabriques n'indique pas en général son degré de pureté : il faut donc conduire l'analyse dans la prévision que le sulfure renferme tous les corps étrangers que nous avons cités.

Analyse. — On attaque 4 grammes du sulfure proposé par l'acide chlorhydrique concentré, en faisant chauffer entre 50 et 60 degrés. Lorsque l'acide laisse un résidu insoluble appréciable, on lave le résidu par décantations avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. On examine séparément le résidu et la liqueur acide.

Résidu. — Le volume et l'aspect du résidu font immédiatement reconnaître dans quel sens les recherches doivent être dirigées : ainsi, lorsque le résidu est peu abondant, d'un beau jaune, très-léger, il ne peut contenir que du sulfure d'arsenic; un résidu blanc et un peu lourd est probablement composé de sulfate de baryte; un résidu blanc, un peu léger, accompagné de quelques grumeaux de silice gélatineuse adhérents aux parois de la fiole, contient presque certainement du kaolin, etc.

Nous ne pouvons pas considérer ici tous les cas divers qui peuvent se présenter; examinons un seul cas, celui d'un résidu un peu volumineux, léger, contenant deux matières différentes, l'une blanche, l'autre jaune.

Le résidu contient très-probablement du kaolin et du sulfure d'arsenic. On traite ce résidu par l'acide azotique faible, qui dissout promptement l'arsenic; on reçoit sur un filtre la partie inso-

Digitized by Google

luble, lavée à l'eau pure; on la fait sécher à 100 degrés, et on la calcine sous le moufle. On pèse cette matière.

Matière insoluble dans l'acide azotique. — On la traite comme mélange de kaolin et de sulfate de baryte; on la porphyrise; on la fait chauffer pendant au moins douze heures dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude; on lave à l'eau bouillante la partie insoluble; on la traite par l'acide chlorhydrique très-étendu; on verse quelques gouttes d'acide sulfurique dans la liqueur acide. S'il se produit un précipité appréciable, on le pèse après calcination : son poids donne la proportion du sulfate de baryte qui a été mélangé avec le sulfure de cadmium.

La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique faible est pesée, et on peut ordinairement la considérer comme du kaolin, sans la soumettre à d'autres opérations chimiques. On doit cependant l'examiner au microscope, afin de constater sa nature d'une manière un peu plus certaine.

Son analyse un peu exacte ne présente qu'un intérêt de curiosité, car cette matière ne peut être que du quartz porphyrisé, de l'argile blanche, du kaolin, ou un mélange de ces minéraux. Le quartz se reconnaît aisément au microscope; l'argile et le kaolin se comportent de la même manière dans les applications de sulfure de cadmium.

Liqueur azotique. — La liqueur azotique contient seulement de l'arsenic, et on sait d'avance (d'après la couleur de la matière insoluble dans l'acide chlorhydrique) si le sulfure d'arsenic est en assez grande quantité pour qu'on doive doser l'arsenic, ou bien s'il y a lieu seulement d'en faire l'évaluation à l'aide de l'appareil de Marsh. Dans les deux cas, on opère comme nous l'avons exposé dans notre premier volume.

Liqueur chlorhydrique. — Cette liqueur contient le cadmium, le zinc, l'antimoine; elle peut contenir en outre une certaine proportion de sulfate de chaux [1], et même un peu de silice et d'alumine, lorsque le sulfure a été mélangé avec de l'argile blanche ou avec du kaolin. Les silicates sont toujours partiellement attaqués par l'acide chlorhydrique.

On ajoute un volume un peu notable d'acide acétique; on sa-

[1] Dans quelques fabriques, on mélange du plâtre porphyrisé avec un grand nombre de matières colorantes, et notamment avec le sulfure de cadmium.

Digitized by Google

ture à peu près complétement les acides par l'ammoniaque, de telle manière que la liqueur ne soit que très-faiblement acidulée, et qu'elle ne contienne pas d'autre acide libre que l'acide acétique. On fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré : on laisse le gaz même agir pendant plusieurs heures. Le cadmium, le zinc et l'antimoine sont entièrement précipités à l'état de sulfures; ils entraînent la silice dans leur précipitation, mais on est obligé de la négliger; l'alumine et le sulfate de chaux restent dissous. On lave le précipité par décantations avec de l'eau chargée d'un peu d'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on pense avoir achevé le lavage des sulfures, on les traite par le sulfhydrate d'ammoniaque; on laisse le réactif agir pendant au moins vingt-quatre heures. Le sulfure d'antimoine est seul dissous; les sulfures de cadmium et de zinc restent insolubles, on les lave par décantations avec du sulfhydrate étendu.

Ces opérations conduisent donc à la séparation assez nette des divers corps contenus dans l'acide chlorhydrique, à l'exception cependant de la silice, qui est perdue.

Antimoine. — On détermine l'antimoine, qui se trouve seul en dissolution dans le sulfhydrate, en suivant la marche que nous avons déjà indiquée précédemment, et sur laquelle nous insisterons dans le chapitre XVI. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique : on lave longtemps le précipité, qui est un mélange de soufre et de sulfure d'antimoine. On le reçoit sur un filtre pesé; on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau. On détermine le soufre sur une partie du précipité, et on calcule l'antimoine par différence.

Cadmium et zinc.—On dissout les sulfures de cadmium et de zinc par l'acide chlorhydrique; on sépare les deux métaux par la méthode que nous avons décrite dans le paragraphe précédent, en précipitant à plusieurs reprises le cadmium par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur franchement acide. On pèse le cadmium à l'état de sulfure, et le zinc à l'état d'oxyde.

Les deux pesées peuvent donner des résultats fort exacts; la détermination du cadmium est celle qu'il faut s'efforcer de faire avec la plus grande exactitude, car la proportion du cadmium a seule de l'influence sur la valeur commerciale du produit. Pour tous les autres corps, on pourrait à la rigueur se borner à des recherches qualitatives.

Digitized by Google

Liqueur acétique. — Cette liqueur contient de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique, de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré; elle renferme un peu d'alumine dans un cas spécial, lorsque le sulfure de cadmium proposé est mélangé avec de l'argile ou avec du kaolin, ce qui est indiqué par les précédentes opérations. Elle peut, en outre, contenir une certaine quantité de sulfate de chaux.

On évapore lentement à sec; on chauffe le résidu sous le moufle à peu près au rouge sombre, afin d'expulser le soufre, l'acide acétique et la majeure partie des sels ammoniacaux : le résidu ne peut contenir que le sulfate de chaux, l'alumine et du sulfate d'ammoniaque.

On fait chauffer le résidu calciné dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude, à une température voisine de 100 degrés. On lave la partie insoluble à l'eau bouillante, on la traite ensuite par l'acide chlorhydrique très-faible, qui dissout la chaux et l'alumine. On sature par l'ammoniaque. S'il se produit un précipité d'alumine, on le sépare par filtration. On met de l'oxalate dans la liqueur ammoniacale, afin de précipiter la chaux. Lorsque le précipité est appréciable, on le lave, on le calcine, et on pèse la chaux caustique, ou, mieux encore, on pèse la chaux à l'état de sulfate de chaux; on reproduit ainsi le sulfate que renferme le produit proposé.

Le dosage de la chaux n'est pas exact lorsque l'ammoniaque donne un précipité notable d'alumine, car cette terre entraîne toujours un peu de chaux. L'erreur est sans grande importance, et d'ailleurs il est extrêmement rare que les fabricants mélangent en même temps avec le sulfure de cadmium, du sulfate de chaux, de l'argile ou du kaolin.

BLENDE GRILLÉE.

Nous n'examinons ici que la recherche du cadmium dans la blende grillée. Nous supposons, pour fixer les idées, que la blende contenait de la pyrite de fer, du cuivre pyriteux, de la pyrite arsenicale, de la galène et du carbonate de chaux. La blende grillée contient une petite quantité de sulfures non oxydés, du sulfate et de l'arséniate de chaux, des sulfates et des arséniates d'oxydes métalliques, des oxydes de zinc, de cadmium,

Digitized by Google

de fer, de plomb et de cuivre, du carbonate de chaux ou de la chaux caustique en très-petite quantité.

Le cadmium étant en proportion toujours très-faible, on doit opérer sur un poids considérable de blende grillée, sur 10 grammes au moins.

On attaque la blende par l'acide chlorhydrique concentré; on étend d'eau; on filtre lorsque le minerai n'est pas entièrement dissous. Le cadmium se trouve en entier dans la liqueur acide; la partie insoluble contient principalement du sulfate de chaux.

On fait arriver dans la liqueur acide un courant rapide d'hydrogène sulfuré; on bouche la fiole, et l'on attend que le précipité de sulfures métalliques soit nettement rassemblé : on le lave par décantations, avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et chargée d'hydrogène sulfuré.

Le précipité ainsi lavé contient à l'état de sulfures le cadmium et le cuivre, avec une partie du plomb, du zinc et de l'arsenic. On dissout ces sulfures dans l'acide chlorhydrique auquel on ajoute un peu d'acide azotique; on chasse l'hydrogène sulfuré en faisant chauffer à l'ébullition; on sépare le soufre par filtration; on ajoute d'abord un excès d'ammoniaque à la liqueur acide, et ensuite un peu d'oxalate d'ammoniaque; on attend que le précipité d'oxalate de plomb soit bien rassemblé; on le lave avec de l'eau ammoniacale.

La liqueur alcaline contient le cadmium, le zinc et le cuivre, avec une petite quantité d'acide arsénique. On précipite les métaux à l'état de sulfures par l'ammoniaque et par le sulfhydrate d'ammoniaque : on lave les sulfures, par décantations, avec du sulfhydrate très-étendu. On dissout de nouveau les sulfures dans l'acide chlorhydrique; on chasse l'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer le soufre; on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure.

On arrive ainsi à une liqueur chlorhydrique contenant : des acides sulfureux, sulfurique, sulfocyanhydrique; de l'ammoniaque; de l'oxyde de zinc et l'oxyde de cadmium. On expulse les acides sulfureux et sulfocyanhydrique par la chaleur; on reçoit sur un filtre le dépôt de soufre qui se produit; on le brûle sous le moufle, dans une capsule de porcelaine. Lorsque la combustion du soufre et du papier laisse un résidu appréciable, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on réunit la liqueur acide à celle dont le soufre a été séparé par filtration.

Digitized by Google

On procède alors à la séparation du cadmium et du zinc par la méthode des précipitations successives du cadmium, par l'hydrogène sulfuré agissant sur des liqueurs franchement acides. On pèse ensuite le sulfure de cadmium, calciné à l'abri du contact de l'air dans un creuset de porcelaine préalablement taré.

Digitized by Google

CHAPITRE XVI.

ANTIMOINE. $Sb = 806,45$.

L'antimoine est d'un blanc grisâtre ; il a un très-bel éclat à la cassure fraîche, mais il se ternit assez rapidement à l'air humide. Lorsqu'il est parfaitement pur, il a la texture cristalline assez prononcée; la surface des culots et des lingots, refroidis avec une certaine lenteur, présente des ramifications cristallines qui rappellent la disposition des feuilles de fougère. Il communique aux doigts une odeur particulière; sa saveur est très-sensible.

L'antimoine est dur et fragile : il se laisse aisément réduire en poussière fine ; sa densité varie de 6,71 à 6,86.

Il entre en fusion un peu au-dessus du rouge sombre ; il donne des vapeurs à une température un peu plus élevée : ces vapeurs ont une odeur alliacée, notablement différente de celle que répandent les vapeurs d'arsenic.

Chauffé au rouge vif dans un creuset fermé, et sous une couche un peu épaisse de matières fixes en fusion, il donne des vapeurs très-appréciables ; mais, cependant, il ne perd que très-lentement de son poids. Au contraire, lorsque l'antimoine est chauffé jusqu'au rouge vif dans un courant de gaz, qui n'exerce sur le métal aucune action chimique, il est volatilisé avec une assez grande rapidité ; on ne parvient, cependant, que très-difficilement à le faire passer en totalité à l'état de vapeurs. Au point de vue des essais de laboratoire, aussi bien que par le traitement métallurgique, l'antimoine offre *l'inconvénient* d'être très-volatil, sans être distillable comme le zinc et le cadmium.

L'antimoine ne décompose l'eau qu'à une température assez élevée. A la température ordinaire, dans l'eau aérée, l'antimoine s'oxyde assez promptement par l'oxygène de l'air, sans qu'il y ait dégagement de gaz.

Sous l'influence des acides non oxydants, l'antimoine ne décompose facilement l'eau qu'à l'aide de la chaleur : ainsi, par exemple, on peut traiter le métal très-divisé par l'acide chlorhy-

Digitized by Google

drique étendu et froid, sans qu'il se dégage de l'hydrogène, sans qu'il se forme du chlorure d'antimoine. L'acide chlorhydrique un peu concentré, agissant à la température de 50 à 60 degrés, dissout, au contraire, très-rapidement l'antimoine, surtout lorsque le métal est très-divisé. L'action de l'acide sulfurique étendu est un peu plus énergique que celle de l'acide chlorhydrique.

Le métal très-divisé, imprégné d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique ou d'acides organiques, exposé au contact de l'air, attire assez rapidement l'oxygène ; il se produit des sels d'oxyde d'antimoine. Il s'oxyde encore plus promptement au contact de l'air, lorsqu'il est imprégné de liqueurs alcalines ; il se forme dans ce cas des composés de l'oxyde d'antimoine ou de l'acide antimonique avec les alcalis.

L'acide azotique très-étendu dissout rapidement, à froid, l'antimoine métallique ; la dissolution contient un sel très-instable, l'azotate d'oxyde d'antimoine : elle se trouble, lorsqu'on cherche à la concentrer, ou lorsqu'on la fait chauffer doucement. L'acide azotique un peu concentré attaque l'antimoine avec beaucoup d'énergie ; il se forme de l'acide antimonique, qui apparaît sous forme d'une masse blanche un peu gélatineuse, se rassemblant avec une grande lenteur, passant partiellement à travers les pores du papier, lorsqu'on cherche à la recueillir sur un filtre. Lorsque l'acide antimonique, produit par l'action de l'acide azotique, est entièrement rassemblé, la liqueur acide, parfaitement claire, ne renferme que des traces d'antimoine.

L'eau régale très-chlorhydrique dissout aisément le métal : la dissolution est assez stable ; on peut l'étendre d'un peu d'eau sans qu'elle se trouble, mais elle laisse déposer une partie de l'antimoine lorsqu'on lui ajoute une grande quantité d'eau. La liqueur acide ne se trouble pas par addition d'eau lorsqu'on a mis dans cette liqueur chlorhydrique un peu d'acide tartrique.

L'eau régale très-azotique agit très-énergiquement sur l'antimoine métallique, mais ne le dissout que partiellement : la liqueur acide, séparée par décantation de l'acide antimonique indissous, se trouble dès qu'on l'étend d'eau, à moins qu'on n'ait eu l'attention de lui ajouter d'abord une certaine quantité d'acide tartrique.

L'hydrogène, gaz formé, et l'antimoine métallique ne se combinent pas ; mais lorsque l'un des deux corps se trouve à l'état **Antimoine et hydrogène.**

Digitized by Google

naissant en contact avec l'autre, il se forme de l'hydrogène antimonié. Le composé est gazeux; il se rapproche beaucoup de l'hydrogène arsénié par l'ensemble de ses propriétés. Il prend naissance dans un certain nombre de réactions analytiques, et sa formation est fréquemment une cause de perte d'antimoine.

On ne cherche à le produire que dans une seule circonstance, dans l'appareil de Marsh, lorsqu'on veut reconnaître la présence d'une très-faible quantité d'antimoine dans une substance minérale. On opère absolument comme nous l'avons indiqué dans notre premier volume pour la recherche de l'arsenic.

On verse dans l'appareil une liqueur sulfurique, contenant l'antimoine à l'état d'acide antimonique : cet acide est réduit par le zinc, et le métal se combine avec l'hydrogène à l'état naissant. L'hydrogène antimonié se forme relativement avec plus de lenteur lorsque la liqueur acide, contenue dans l'appareil, contient du peroxyde de fer, ou d'autres corps oxydants, qui retardent beaucoup la réduction de l'acide antimonique. Le dégagement du gaz hydrogène antimonié a lieu, au contraire, avec plus de rapidité lorsqu'on introduit dans l'appareil de Marsh la liqueur sulfurique, préalablement traitée par l'acide sulfureux : la liqueur sulfurique ne contient plus de peroxyde de fer, elle renferme l'antimoine à l'état d'oxyde; l'oxyde est réduit par le zinc beaucoup plus promptement et plus facilement que l'acide antimonique.

Pour mettre en évidence l'antimoine contenu dans les gaz qui se dégagent de l'appareil, on opère comme pour l'arsenic. On allume l'hydrogène à l'extrémité du tube effilé, on coupe la flamme par une surface de porcelaine. L'hydrogène antimonié est décomposé par la chaleur de la flamme : l'antimoine métallique se dépose plus ou moins complétement sur la surface froide. On obtient le dépôt de la totalité de l'antimoine sur la porcelaine, en dirigeant l'opération de telle manière que la flamme soit très-courte, en coupant la flamme très-obliquement par la porcelaine, et en donnant à la porcelaine un mouvement lent qui mette constamment une surface froide en contact avec la flamme.

Les conditions du maximum de sensibilité de l'appareil de Marsh pour la recherche de l'antimoine sont tout à fait les mêmes que celles que nous avons fait connaître pour la constatation de l'arsenic. L'antimoine étant moins volatil et un peu moins facile-

Digitized by Google

ment oxydable à l'air que l'arsenic, on arrive plus aisément à obtenir des taches assez intenses.

On peut encore constater l'antimoine en décomposant l'hydrogène antimonié dans le tube de verre que traversent les gaz, en chauffant le tube avec une lampe à alcool : l'antimoine se dépose sous forme d'anneau ou de miroir métallique, à une faible distance du point chauffé.

Antimoine et oxygène.

L'antimoine, chauffé au contact de l'air, un peu au-dessus du rouge sombre, brûle assez vivement, avec production de fumées blanches d'oxyde d'antimoine. Dans un courant d'air un peu rapide, ou dans l'oxygène, il se produit toujours de l'acide antimonique en même temps que l'oxyde d'antimoine. On ne connaît que deux composés bien définis de l'antimoine et de l'oxygène, l'oxyde Sb^2O^3, et l'acide antimonique Sb^2O^5.

On a considéré pendant longtemps comme un oxyde particulier le composé qui est représenté par la formule Sb^2O^4 : on l'a désigné sous le nom d'acide antimonieux. On admet actuellement que ce composé est un antimoniate d'oxyde d'antimoine.

Toutes les combinaisons de l'antimoine et de l'oxygène sont décomposées, à une température plus ou moins élevée, par le charbon, par le soufre, par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, par plusieurs métaux. Lorsqu'on les chauffe au rouge à l'abri du contact de l'air, après les avoir intimement mélangées avec du sel ammoniac, le métal se volatilise presque en totalité à l'état de chlorure d'antimoine.

Antimoine et chlore.

L'antimoine a pour le chlore une grande affinité : il forme avec lui deux chlorures, dont les compositions se rapportent aux formules Sb^2Cl^3, Sb^2Cl^5. Ces composés peuvent être préparés à l'état anhydre par la voie sèche : on les obtient presque toujours par voie humide dans les opérations analytiques, en traitant par l'acide chlorhydrique ou par l'eau régale, le métal, les sulfures, l'oxyde d'antimoine ou l'acide antimonique.

Protochlorure Sb^2Cl^3. — Il est d'un blanc grisâtre, très-fusible, distillable au-dessous du rouge sombre ; ses vapeurs se condensent en un liquide, dont l'aspect est analogue à celui du beurre en fusion ; il cristallise en tétraèdres. Il attire l'humidité de l'air, et se transforme en un liquide jaunâtre, sans qu'il paraisse y avoir décomposition du chlorure.

Mis en présence d'une quantité d'eau un peu grande, il se dé-

Digitized by Google

compose; on obtient une liqueur fortement acide et laiteuse, de laquelle se dépose lentement une matière blanche, qui contient principalement de l'oxyde d'antimoine. La liqueur claire renferme de l'acide chlorhydrique et tient en dissolution de l'oxyde d'antimoine.

On évite le trouble que produit l'eau en ajoutant de l'acide chlorhydrique, de l'acide tartrique et même d'autres acides organiques; on admet qu'il y a cependant décomposition du chlorure, et que la liqueur claire contient l'oxyde d'antimoine dissous dans les acides.

Lorsqu'on ajoute un très-grand volume d'eau à la dissolution chlorhydrique, elle se trouble, et laisse déposer très-lentement de l'oxyde d'antimoine retenant un peu de chlore. Cet effet ne se produit pas dans les liqueurs qui contiennent une proportion suffisante d'acide tartrique : c'est ordinairement l'acide tartrique qui est employé, dans les opérations analytiques, pour empêcher les dissolutions chlorhydriques de se troubler quand on les étend de beaucoup d'eau.

Le dépôt qui se produit par addition d'eau dans une liqueur chlorhydrique, se dissout assez facilement dans l'acide chlorhydrique concentré, au moins lorsqu'on fait agir l'acide sur le dépôt encore humide; après dessiccation à 100 degrés, la matière ne se dissout que lentement et difficilement dans l'acide.

L'acide azotique concentré décompose rapidement le protochlorure à l'aide de la chaleur, et le transforme en grande partie en acide antimonique; l'action de l'acide azotique étendu est très-lente, surtout à froid. Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur la dissolution chlorhydrique de l'oxyde d'antimoine, il y a transformation rapide de l'oxyde en acide antimonique, mais ce dernier reste dissous; il ne se produit un précipité d'acide antimonique que dans le cas où la liqueur chlorhydrique est très-étendue et ne contient que très-peu d'acide libre.

Le protochlorure d'antimoine se combine avec un certain nombre de chlorures alcalins et de chlorures métalliques. Les chlorures doubles ont été fort peu étudiés. Le chlorure d'antimoine se dissout sans altération dans les dissolutions concentrées des chlorures de potassium et de sodium, chauffées jusqu'à 100 degrés; par refroidissement de ces liqueurs, on obtient des cristaux tétraédriques de grandes dimensions, qui ne renferment qu'une faible proportion de chlorures alcalins.

Digitized by Google

L'ammoniaque, les alcalis fixes, les carbonates alcalins, enlèvent complétement l'acide chlorhydrique à l'oxyde d'antimoine; lorsqu'on fait agir ces réactifs en excès sur la dissolution chlorhydrique de l'oxyde d'antimoine, on obtient un précipité d'oxyde d'antimoine hydraté qui reste insoluble dans l'ammoniaque en excès, mais qui se dissout dans les alcalis caustiques; il n'est pas tout à fait insoluble dans les carbonates alcalins.

La dissolution chlorhydrique de l'oxyde d'antimoine décompose un certain nombre de sels métalliques, notamment le chlorure d'or; elle agit cependant comme réductif moins énergique que la dissolution chlorhydrique de protoxyde d'étain.

Perchlorure Sb^2Cl^5. — Le perchlorure, préparé par voie sèche, par l'action du chlore gazeux et parfaitement desséché sur l'antimoine métallique, est un liquide incolore, très-volatil, distillable sans altération, répandant à l'air des fumées blanches très-intenses. Mis en contact avec une quantité d'eau un peu grande, il est presque complétement décomposé, en acide antimonique qui se dépose lentement, et en acide chlorhydrique qui retient en dissolution une certaine proportion d'acide antimonique.

On admet que la décomposition du chlorure en acide chlorhydrique et en acide antimonique a lieu encore lorsqu'on met le chlorure en contact avec de l'eau fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique; mais la liqueur reste claire; l'acide antimonique est dissous en totalité par l'acide chlorhydrique. L'acide tartrique et plusieurs autres acides organiques s'opposent encore plus efficacement que l'acide chlorhydrique à la précipitation de l'acide antimonique par l'eau.

L'acide antimonique, récemment précipité, non desséché, est soluble dans l'acide chlorhydrique, mais plus lentement que l'oxyde d'antimoine, également non desséché. La liqueur acide se trouble, et laisse déposer une partie de l'acide antimonique, lorsqu'on l'étend d'eau; ce trouble par addition d'eau ne se produit plus lorsqu'on a mis une certaine quantité, quelques décigrammes, d'acide tartrique.

La dissolution de l'acide antimonique dans l'eau régale chlorhydrique se trouble par addition d'eau bien plus facilement que la dissolution chlorhydrique; dans ce cas encore, l'acide tartrique permet de maintenir la totalité de l'acide antimonique en

Digitized by Google

dissolution, alors même qu'on ajoute une très-forte proportion d'eau.

Lorsqu'on chauffe longtemps à 100 degrés, ou bien lorsqu'on cherche à concentrer par évaporation lente une dissolution chlorhydrique contenant de l'antimoine, les vapeurs acides qui se dégagent entraînent une quantité très-appréciable du métal. L'addition d'acide tartrique empêche bien les liqueurs acides de se troubler pendant l'ébullition ou pendant l'évaporation, mais elle ne s'oppose pas à l'entraînement de l'antimoine par les vapeurs acides.

Antimoine et soufre.

L'antimoine forme avec le soufre deux composés bien définis, Sb^2S^3, Sb^2S^5, qui répondent par leur composition à l'oxyde d'antimoine et à l'acide antimonique. Le premier se trouve dans la nature en assez grande abondance dans un grand nombre de localités, et constitue le minerai le plus ordinaire de l'antimoine; le second ne peut être obtenu que très-difficilement à l'état de pureté parfaite, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution chlorhydrique et tartrique très-étendue, contenant l'acide antimonique.

On prépare en pharmacie divers composés de l'antimoine, le *kermès,* le *soufre doré,* etc., qui contiennent principalement les deux sulfures d'antimoine, mélangés intimement avec des proportions variables d'oxyde d'antimoine et de divers autres composés; nous ne parlerons ici que des deux sulfures Sb^2S^3, Sb^2S^5.

Protosulfure. — Le sulfure naturel se présente en cristaux ou en masses cristallines; il est gris et son éclat est assez vif; il est fusible au rouge sombre et très-notablement volatil à une température un peu plus élevée; il n'est pas distillable. Le sulfure fondu se prend par refroidissement en une masse grise, douée d'un éclat métallique assez vif, présentant une texture cristalline rayonnée, tout à fait caractéristique.

Il est complétement réduit par l'hydrogène au rouge sombre; à ce degré de chaleur l'antimoine ne donne que des vapeurs peu abondantes, même dans un courant gazeux, en sorte que la réduction du sulfure par l'hydrogène peut quelquefois être utilisée dans les analyses pour obtenir l'antimoine métallique. Cependant, dans cette réduction, il y a toujours perte appréciable d'antimoine, soit que le métal se volatilise en partie, soit qu'il se forme une petite quantité d'hydrogène antimonié.

Le sulfure d'antimoine est presque complétement décomposé

Digitized by Google

par le charbon à une température élevée ; mais cette action ne peut pas être utilisée dans les opérations analytiques, car il y a toujours perte considérable du métal par volatilisation.

Chauffé lentement au rouge sombre en présence d'une quantité d'air limitée, le sulfure d'antimoine se grille avec rapidité ; il ne se produit pas d'acide sulfurique ; tout le soufre se volatilise à l'état d'acide sulfureux : l'antimoine passe à l'état d'oxyde d'antimoine, qui est partiellement entraîné par les gaz. L'antimoine passe en partie à l'état d'acide antimonique lorsque l'air arrive en excès sur le sulfure.

L'arrivée d'un excès d'air favorisant l'entraînement de l'oxyde d'antimoine dans le commencement du grillage, on doit s'attacher, dans cette opération métallurgique, à produire l'oxydation du soufre et du métal, en ne faisant arriver sur le sulfure que la quantité d'air strictement nécessaire à l'oxydation.

Le sulfure d'antimoine est insoluble dans l'eau, et n'éprouve aucune altération à la température ordinaire, même dans l'eau aérée. A une température voisine du rouge sombre, la vapeur d'eau décompose rapidement le sulfure, en produisant de l'oxyde d'antimoine et de l'hydrogène sulfuré. L'oxyde est lentement entraîné par la vapeur, et il se reproduit, dans les parties froides de l'appareil du sulfure d'antimoine, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde métallique. La transformation de l'oxyde en sulfure est incomplète ; on obtient dans les matières condensées un mélange d'oxyde et de sulfure ; l'aspect de ce dernier est analogue à celui du sulfure artificiel préparé par voie humide.

Lorsqu'on fait agir la vapeur d'eau au rouge sombre sur un mélange intime de pyrite de fer et de sulfure d'antimoine, il se forme une proportion beaucoup plus grande d'hydrogène sulfuré, car les deux sulfures métalliques sont décomposés de la même manière : l'oxyde de fer qui est produit n'est pas entraîné ; l'oxyde d'antimoine est complétement ou presque complétement transformé en sulfure dans les parties froides de l'appareil.

L'acide chlorhydrique concentré attaque lentement le sulfure d'antimoine à la température ordinaire, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et production de protochlorure d'antimoine. A l'aide d'une douce chaleur, l'action de l'acide est plus vive ; on prépare assez fréquemment l'hydrogène sulfuré en faisant agir l'acide sur le sulfure concassé en morceaux assez petits.

Digitized by Google

Lorsque, dans cette préparation, on chauffe un peu trop, les vapeurs acides entraînent une certaine proportion d'antimoine ; on voit alors se former dans les tubes un peu de sulfure d'antimoine, produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les vapeurs acides contenant de l'antimoine.

L'acide azotique et l'eau régale agissent bien plus énergiquement que l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique concentré, et préalablement chauffé, transforme l'antimoine en acide antimonique, et la majeure partie, souvent même la totalité du soufre, en acide sulfurique. Le même acide, très-étendu et à froid, sépare presque en entier le soufre à l'état libre, et dissout l'antimoine à l'état d'azotate ; dès qu'on fait chauffer la liqueur, il se produit un précipité blanc qui reste longtemps en suspension, et qui contient principalement de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine. La liqueur ne renferme pas trace d'antimoine lorsqu'on la fait chauffer à l'ébullition pendant quelques heures, et lorsqu'on a laissé l'antimoniate se rassembler complétement par un repos prolongé.

L'action de l'acide azotique étendu sur le sulfure d'antimoine donne même un peu d'hydrogène sulfuré : le dégagement du gaz, si faible qu'il soit, a une importance au point de vue théorique ; il permet d'expliquer la formation de l'azotate d'oxyde d'antimoine. L'acide azotique faible agit comme les acides non oxydants ; l'hydrogène sulfuré qui résulte de sa première action est décomposé par l'acide faible, ce qui donne lieu à un dépôt de soufre libre.

L'eau régale chlorhydrique concentrée, et préalablement chauffée jusque vers 50 ou 60 degrés, dissout la totalité du sulfure d'antimoine; la liqueur contient le métal à l'état d'acide antimonique, et le soufre à l'état d'acide sulfurique. Quelquefois, cependant, une partie du soufre se sépare à l'état libre, et une autre partie se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré.

Cela n'arrive que dans le cas où l'acide chlorhydrique est en proportion très-dominante dans l'eau régale employée, et on doit encore expliquer la séparation du soufre à l'état libre par la décomposition de l'hydrogène sulfuré produit.

Avec l'eau régale azotique, le soufre est dissous en totalité à l'état d'acide sulfurique, mais une partie de l'antimoine reste indissoute à l'état d'acide antimonique : la liqueur régale ne

Digitized by Google

retient qu'une faible partie de l'antimoine, surtout lorsqu'on a fait chauffer à 100 degrés.

Il résulte de ces explications qu'il est très-difficile de dissoudre entièrement dans l'eau régale le soufre et l'antimoine, et qu'on ne peut arriver à ce résultat qu'en mélangeant les deux acides dans des proportions que la pratique peut seule indiquer. Ces proportions doivent varier avec la force des deux acides.

Avec les acides les plus concentrés que livrent les fabriques de produits chimiques, on obtient la dissolution totale en mélangeant 2 parties d'acide chlorhydrique avec 1 partie d'acide azotique, et en chauffant le mélange entre 40 et 50 degrés, avant de le faire agir sur le sulfure d'antimoine porphyrisé. L'action de cette eau régale étant extrêmement vive, il est essentiel d'opérer dans une très-grande fiole, et, malgré cette précaution, il y a presque toujours perte appréciable d'antimoine, entraîné par les vapeurs acides.

Le sulfure d'antimoine pulvérisé, ou mieux encore porphyrisé, est rapidement attaqué par une dissolution concentrée de potasse, chauffée à 100 degrés. Le sulfure commence par devenir d'un jaune plus ou moins clair : il se dissout ensuite en totalité : la liqueur contient, avec l'alcali en excès, un sulfure double d'antimoine et de potassium, et une combinaison de l'oxyde d'antimoine avec la potasse.

En faisant arriver du chlore dans cette liqueur, on fait passer très-rapidement l'antimoine à l'état d'acide antimonique, et le soufre à l'état d'acide sulfurique. Lorsque ensuite on ajoute très-progressivement de l'acide chlorhydrique, en quantité suffisante pour rendre la liqueur franchement acide, il se dégage du chlore par la décomposition du chlorate alcalin, et on obtient une liqueur claire, contenant la totalité de l'acide antimonique et de l'acide sulfurique. Il n'y a perte appréciable d'antimoine, entraîné par le chlore, que dans le cas où on verse trop rapidement l'acide chlorhydrique, ou bien dans le cas où on fait chauffer un peu fortement, dans le but d'activer le dégagement du chlore. La soude se comporte comme la potasse.

Les dissolutions concentrées des carbonates alcalins n'agissent pas, à beaucoup près, aussi énergiquement que les alcalis caustiques ; on ne parvient même que difficilement à dissoudre com-

Digitized by Google

plétement le soufre et l'antimoine, en faisant arriver du chlore dans la liqueur préalablement chauffée à 100 degrés.

Par voie sèche, les alcalis caustiques forment, avec le sulfure d'antimoine, des composés très-complexes et très-fusibles, qui paraissent contenir des sulfures doubles d'antimoine et des métaux alcalins, et des combinaisons de l'oxyde d'antimoine avec les alcalis. Ces composés sont entièrement solubles dans l'eau; ces réactions ne peuvent pas être utilisées dans les analyses, car les creusets sont tous attaqués, soit par les alcalis, soit par les sulfures.

Le sulfure d'antimoine, intimement mélangé avec une faible proportion de carbonates alcalins, 1/2 partie au plus, donne également, au rouge, des composés de sulfures et d'oxydes, avec dégagement d'acide carbonique : ces composés sont insolubles, ou incomplétement solubles dans l'eau.

Lorsque, après avoir mélangé intimement le sulfure d'antimoine porphyrisé avec 4 ou 5 parties de carbonate alcalin, on chauffe le mélange jusqu'au rouge dans un creuset de terre, on obtient une partie de l'antimoine à l'état métallique; le métal est recouvert d'une scorie alcaline qui contient de l'antimoine à l'état de sulfure double, et à l'état d'oxyde combiné avec l'alcali : il y a, de plus, perte notable d'antimoine par volatilisation.

La séparation d'une partie de l'antimoine à l'état métallique est produite par des réactions assez complexes : la première action du carbonate alcalin sur le sulfure donne naissance aux composés qui se forment seuls dans le cas où le réactif alcalin est en faible proportion, c'est-à-dire à des sulfures doubles et à des combinaisons d'oxydes : l'excès d'alcali agit ensuite sur le sulfure double, et décompose progressivement le sulfure métallique.

Le sulfure alcalin libre, ainsi formé, agit sur l'oxyde d'antimoine comme réductif, avec séparation d'antimoine métallique et formation d'un sulfure alcalin plus sulfuré que le protosulfure. Cette action ne peut dépasser une certaine limite, car le bisulfure alcalin, qui se dissémine dans la scorie, agit comme sulfurant sur l'antimoine métallique dès que la proportion de ce sulfure est un peu notable. On n'arriverait donc pas à obtenir plus d'antimoine métallique en prolongeant la fusion ; on perdrait seulement plus d'antimoine par volatilisation.

En chauffant le sulfure d'antimoine au rouge vif, après l'avoir

Digitized by Google

intimement mélangé avec 4 parties de carbonate de soude et 1/2 partie de charbon, on obtient, à l'état métallique, une proportion d'antimoine plus forte que celle qui est donnée par le carbonate alcalin seul. Mais la scorie qui surmonte le culot métallique contient beaucoup d'antimoine à l'état de sulfure double; de plus, il y a perte très-grande du métal par volatilisation, et cette perte devient plus grande à mesure que l'opération est faite à une température plus élevée, à mesure que les matières sont maintenues en fusion pendant un temps plus long.

Dans ce cas encore, les réactions sont très-complexes : lorsqu'on chauffe très-lentement le creuset de terre qui contient le mélange intime du sulfure d'antimoine avec le carbonate alcalin et avec le charbon, l'action du carbonate alcalin tend à produire une combinaison de sulfures et un composé d'oxydes. Le charbon ne peut avoir qu'une action presque négligeable sur les sulfures; il agit, au contraire, très-vivement sur les oxydes, et réduit à l'état métallique la proportion de l'oxyde d'antimoine qui se serait formée en l'absence du charbon. Dès que les matières sont en fusion un peu liquide, le charbon en excès vient nager à la surface, et n'exerce plus d'action appréciable.

Le carbonate alcalin en excès peut bien encore décomposer progressivement le sulfure d'antimoine combiné avec le sulfure alcalin, et produire encore un peu d'antimoine métallique. Cette action est lente; elle n'a lieu qu'à une température assez élevée : la volatilisation de l'antimoine métallique fait perdre plus de métal que ne peut en donner cette réaction.

Lorsqu'on fait l'essai du sulfure d'antimoine par la voie sèche, on ne peut utiliser que les actions dont nous venons de parler, soit celle du carbonate de soude seul, soit celle du carbonate de soude et du charbon. Cette dernière permet d'obtenir un culot métallique plus fort, mais il n'est pas permis d'espérer d'amener la totalité de l'antimoine à l'état métallique : une partie du métal reste toujours dans la scorie à l'état de sulfure double. On obtient le rendement le plus élevé en maintenant un peu longtemps les matières à l'état pâteux, c'est-à-dire en prolongeant la période pendant laquelle le charbon peut agir, et en ne laissant les matières en fusion parfaite que pendant le temps strictement nécessaire pour que le culot d'antimoine puisse se rassembler nettement sous la scorie.

Digitized by Google

Lorsqu'on fait fondre le sulfure d'antimoine avec un mélange de nitre et de carbonate alcalin, on n'obtient pas d'antimoine à l'état métallique ; le métal et le soufre passent tous les deux à leur état le plus élevé d'oxydation, au moins quand le nitre est en proportion suffisante. La matière fondue est parfaitement fluide, homogène, colorée en blanc jaunâtre après refroidissement : elle contient un mélange intime de différents sels alcalins, carbonate, sulfate, antimoniate ; elle renferme, en outre, un peu d'alcali caustique et d'azotate alcalin, lorsque le nitre a été employé en excès. Nous reviendrons, dans le chapitre XXI, sur la formation de cette scorie alcaline, dans les essais par la voie sèche des minerais argentifères.

La chaux, la baryte, la strontiane, et même la magnésie, intimement mélangées avec le sulfure d'antimoine, paraissent agir sur lui à une température élevée, à peu près de la même manière que les alcalis caustiques ; mais les produits obtenus sont très-difficilement fusibles, et les réactions ne peuvent être utilisées ni dans les opérations analytiques, ni dans l'essai du sulfure d'antimoine par la voie sèche.

Le sulfure d'antimoine naturel peut se combiner, à une température plus ou moins élevée, avec un grand nombre de sulfures métalliques : il est même possible d'obtenir des sulfures doubles cristallisés, ou à texture cristalline : ces composés sont généralement fusibles au rouge, et insolubles dans l'eau.

On obtient très-fréquemment le sulfure d'antimoine par voie humide dans les opérations analytiques, lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en excès dans une liqueur chlorhydrique très-étendue, contenant l'oxyde d'antimoine en dissolution stable grâce à l'addition d'un peu d'acide tartrique. Il se produit un précipité d'un rouge orangé (la teinte rouge est plus forte quand la liqueur renferme de l'acide tartrique ou d'autres substances organiques), en grumeaux assez volumineux ; ces grumeaux sont accompagnés d'un peu de soufre libre très-divisé, lorsque le contact de l'air n'est pas complétement évité.

Quelques chimistes admettent que le précipité est du sulfure d'antimoine hydraté ; cette opinion nous paraît erronée : car le précipité, desséché avec les soins convenables à la température de 100 degrés, ne retient pas du tout d'eau. Ce sulfure se rassemble assez promptement : il est très-spongieux, et par consé-

Digitized by Google

quent très-difficile à laver; il est tout à fait insoluble dans l'eau; mais il se dissout notablement dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré. Il est très-facilement soluble dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré, surtout à l'aide d'une douce chaleur.

Il résulte de là que, pour précipiter complétement l'antimoine par l'hydrogène sulfuré, agissant sur la dissolution chlorhydrique de l'oxyde d'antimoine, il faut que la liqueur soit très-peu acide, et fort étendue (ce qui exige, en général, l'addition de l'acide tartrique), que l'hydrogène sulfuré soit en excès; il faut en outre qu'on laisse le gaz en excès se dégager lentement à la température ordinaire. Lorsqu'on opère dans une liqueur trop acide, et lorsqu'on fait chauffer, même très-doucement, afin d'activer l'expulsion de l'hydrogène sulfuré en excès, la précipitation de l'antimoine n'est pas complète.

Le sulfure d'antimoine peut être lavé par décantations beaucoup plus facilement que lorsqu'il a été recueilli sur un filtre: dans les décantations successives, il est inutile d'éviter le contact de l'air. Les liqueurs sont généralement rendues laiteuses par le soufre très-divisé, qui reste en suspension bien plus longtemps que le sulfure d'antimoine. Il est presque toujours très-facile de distinguer le soufre divisé du sulfure métallique, en sorte que l'aspect laiteux des liqueurs ne retarde pas les lavages par décantations.

Le sulfure se contracte un peu par dessiccation à 100 degrés, et prend une teinte orangée un peu plus foncée; mais il reste très-poreux et très-hygrométrique. Chauffé un peu au-dessus de 100 degrés, il devient presque noir; le sulfure, devenu noir, a rigoureusement la composition du sulfure naturel.

Lorsqu'on chauffe ce sulfure dans un creuset de porcelaine, à l'abri du contact de l'air, il entre en fusion, et se prend par refroidissement en une masse grise, présentant l'éclat métallique et la texture rayonnée du sulfure naturel, fondu dans les mêmes conditions. Il y a perte notable d'antimoine pendant la fusion.

Le sulfure humide, ou desséché seulement à 100 degrés, a presque les mêmes propriétés que le sulfure naturel porphyrisé: il est plus facilement attaqué par les acides, plus aisément soluble dans les dissolutions concentrées de potasse et de soude: il ne se dissout que difficilement dans les dissolutions des carbonates alcalins.

Digitized by Google

Il est partiellement soluble dans l'ammoniaque : on peut même dissoudre complétement dans ce réactif le sulfure d'antimoine encore humide, qui est accompagné de soufre très-divisé. Il se dissout rapidement dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les dissolutions des sulfures alcalins. Il se dissout plus facilement dans ces réactifs lorsqu'ils contiennent plus de soufre que les monosulfures : la dissolution contient alors des sulfo-antimoniates, c'est-à-dire des sulfosels dans lesquels le sulfure acide est le persulfure d'antimoine.

La composition du sulfure Sb^2S^3 est la suivante :

Antimoine	72,82
Soufre	27,18
	100,00

Persulfure d'antimoine. — Le persulfure se produit dans un certain nombre d'opérations analytiques, par voie sèche et par voie humide.

On l'obtient par voie sèche toutes les fois qu'on chauffe au rouge une matière antimoniale avec des persulfures alcalins : il se forme des sulfo-antimoniates qui sont solubles dans l'eau.

Par voie humide, on produit le persulfure, soit en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une liqueur chlorhydrique contenant de l'acide antimonique, soit en décomposant par un acide non oxydant les composés formés par le sulfure d'antimoine avec les sulfures alcalins.

Occupons-nous seulement du sulfure produit dans les réactions de la voie humide.

En faisant arriver de l'hydrogène sulfuré en excès dans une liqueur chlorhydrique contenant l'acide antimonique (peu acide et très-étendue, ce qui exige l'addition d'un peu d'acide tartrique), il se produit un précipité d'un jaune faiblement orangé de sulfure d'antimoine, presque toujours mélangé d'un peu de soufre libre. La couleur du précipité est variable avec un grand nombre de circonstances, telles que la température, le degré d'acidité, la proportion de l'acide tartrique, la rapidité du courant gazeux. Quant à la composition du sulfure, il est à peu près impossible de la déterminer rigoureusement : on a démontré qu'il renferme plus de soufre que le protosulfure, et on admet qu'il répond à la formule Sb^2S^5.

Digitized by Google

Il a les mêmes propriétés que le sulfure précipité par l'hydrogène sulfuré, agissant sur la dissolution chlorhydrique de l'oxyde d'antimoine ; on doit donc prendre les précautions que nous avons précédemment indiquées, pour précipiter complétement l'antimoine à l'état de sulfure.

Lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une liqueur acide, rendue louche par addition d'eau, l'antimoine ne passe pas en totalité à l'état de sulfure.

On obtient le persulfure en dissolution dans le sulfhydrate d'ammoniaque ou dans les sulfures alcalins toutes les fois qu'on traite une liqueur chlorhydrique ou régale, contenant de l'antimoine, par l'ammoniaque et par le sulfhydrate, par les alcalis et par les persulfures, ou bien encore lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acide renfermant l'acide antimonique, en saturant l'acide et l'hydrogène sulfuré par l'ammoniaque. Ces dissolutions renferment des sulfo-antimoniates.

En traitant ces dissolutions par l'acide chlorhydrique étendu, et en employant la quantité d'acide strictement suffisante pour la décomposition du sulfure alcalin, on obtient un précipité qui contient la totalité de l'antimoine à l'état de sulfure, mélangé d'une proportion souvent très-forte de soufre libre.

Ce précipité a une couleur assez variable : quelquefois il est d'un jaune très-faiblement orangé, et analogue par son aspect grenu, comme par sa couleur, au sulfure d'étain obtenu dans les mêmes circonstances ; plus fréquemment il est en grumeaux d'un jaune orangé assez vif. La teinte diffère toujours de celle du précipité que produit l'hydrogène sulfuré dans une dissolution chlorhydrique d'oxyde d'antimoine : sa composition est bien différente, elle répond à la formule Sb^2S^5, abstraction faite, bien entendu, du soufre libre avec lequel il est mélangé.

Ce sulfure est insoluble dans l'eau, mais il se dissout en petite quantité dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré. Il est facilement dissous par l'acide chlorhydrique, à l'aide d'une douce chaleur. Il faut donc prendre des précautions analogues à celles que nous avons indiquées précédemment, pour obtenir la précipitation totale de l'antimoine par l'action de l'acide chlorhydrique sur une dissolution de sulfosels.

Nous insisterons un peu longuement sur ces précautions, en

Digitized by Google

prenant pour exemple la dissolution du sulfure d'antimoine dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

On décompose lentement le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu, en évitant d'employer un excès, même assez faible, d'acide. On laisse l'hydrogène sulfuré se dégager à la température ordinaire : le sulfure d'antimoine se rassemble assez nettement, en entraînant la majeure partie du soufre libre, provenant de la décomposition du persulfure alcalin, et même aussi de l'action de l'air sur l'hydrogène sulfuré. Quelquefois, cependant, on voit nager à la surface du liquide quelques parcelles de sulfure d'antimoine.

On décante la liqueur, en se servant d'un siphon effilé [1], on la remplace par de l'eau froide : on agite vivement, et on laisse de nouveau le sulfure se déposer. Il faut répéter un grand nombre de fois les décantations, car il est difficile d'enlever au sulfure d'antimoine la totalité du sel ammoniac dont il est imprégné.

A chaque décantation nouvelle, on remarque que la liqueur reste plus longtemps trouble : cela tient à ce que la proportion du sel ammoniac dissous devenant de plus en plus faible, le sulfure d'antimoine et le soufre libre se rassemblent avec beaucoup plus de lenteur. Il faut attendre chaque fois que le sulfure d'antimoine soit déposé et qu'il ne reste plus que du soufre libre en suspension.

On peut enlever ainsi au sulfure d'antimoine la totalité du sel ammoniac, et même une partie du soufre libre ; mais le précipité, parfaitement lavé, contient toujours du soufre non combiné avec l'antimoine.

Il est donc à peu près impossible de déterminer rigoureusement la composition du sulfure. En traitant par l'acide chlorhydrique le mélange de sulfure et de soufre libre, en déterminant l'hydrogène sulfuré qui se dégage, et l'antimoine qui est dissous par l'acide, on obtient des nombres seulement approchés, qui se rapportent à peu près à la formule Sb^2S^3, mais l'exactitude qu'on peut atteindre dans le dosage de l'antimoine n'est pas assez grande pour qu'on puisse considérer la composition du sulfure comme établie avec certitude.

[1] Lorsqu'il s'agit d'un dosage, on fait passer la liqueur sur le filtre pesé, sur lequel on recevra plus tard le précipité.

Digitized by Google

Au point de vue des analyses, l'incertitude dont nous parlons n'a pas grande importance, car les propriétés des sulfures d'antimoine, préparés par voie humide, sont, en général, les mêmes, soit qu'on obtienne le protosulfure ou le persulfure en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution chlorhydrique contenant l'oxyde d'antimoine ou l'acide antimonique, soit qu'on produise le sulfure plus sulfuré, en décomposant par l'acide chlorhydrique un sulfosel d'antimoine, dissous dans un excès de sulfure alcalin ou de sulfhydrate d'ammoniaque. Nous devons cependant faire observer que le persulfure, chauffé longtemps un peu au-dessus de 100 degrés, devient presque noir et perd une certaine quantité de soufre, sans être ramené à la composition du protosulfure.

Le persulfure d'antimoine paraît former par voie humide des sulfosels insolubles dans l'eau avec un certain nombre de sulfures métalliques. Ainsi, par exemple, lorsqu'on traite par l'ammoniaque et par le sulfhydrate en très-faible excès une dissolution chlorhydrique contenant du plomb, du cuivre et de l'antimoine, le plomb et le cuivre sont entièrement précipités; la majeure partie de l'antimoine se dissout à l'état de sulfosel ammoniacal : le précipité, lavé longtemps à l'eau pure, retient une assez forte proportion d'antimoine, probablement à l'état de sulfosels de plomb et de cuivre.

On ne parvient à enlever la totalité de l'antimoine aux sulfures de plomb et de cuivre qu'en faisant agir pendant plusieurs jours le sulfhydrate d'ammoniaque en très-grand excès. Des lavages très-prolongés, faits avec le sulfhydrate, ne suffisent même pas toujours pour dissoudre la totalité de l'antimoine; lorsque les sulfures insolubles de plomb et de cuivre sont en quantité un peu grande, il est presque toujours nécessaire de les redissoudre dans un acide, après les avoir lavés longtemps avec du sulfhydrate, et de recommencer la précipitation et les lavages.

Oxysulfures. — L'oxyde et le sulfure d'antimoine se combinent aisément par voie sèche, ou du moins ils se fondent ensemble en toute proportion. On prépare des composés différents, le *verre d'antimoine,* le *foie d'antimoine*, etc., en chauffant au rouge, dans un creuset de terre, du sulfure d'antimoine naturel imparfaitement grillé. Les produits sont opaques ou vitreux, suivant la proportion moins ou plus grande de l'oxyde ; leur couleur est le rouge

Digitized by Google

clair, lorsque l'oxyde d'antimoine domine, et le rouge foncé dans le cas où le sulfure est en forte proportion.

Les oxysulfures attaquent très-rapidement les parois du creuset : aussi renferment-ils toujours une assez forte proportion de silice et d'alumine. Il ne se sépare jamais d'antimoine métallique pendant la fusion : le sulfure et l'oxyde d'antimoine ne réagissent pas l'un sur l'autre comme l'oxyde et le sulfure de plomb.

L'acide chlorhydrique un peu concentré attaque assez facilement les oxysulfures, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'acide tartrique les décompose bien plus difficilement, et dissout principalement l'oxyde d'antimoine.

Antimoine et arsenic. L'arsenic et l'antimoine ont l'un pour l'autre une très-grande affinité, et paraissent se combiner en toute proportion. Les composés sont d'autant moins fusibles qu'ils contiennent plus d'arsenic. Au rouge très-vif, ils perdent la majeure partie de l'arsenic, qui se volatilise en entraînant beaucoup d'antimoine.

Ils sont plus difficilement attaqués que l'antimoine pur par les acides non oxydants. Lorsqu'on traite un arséniure d'antimoine par l'acide azotique concentré et bouillant, l'arsenic et l'antimoine passent à l'état d'acide arsénique et d'acide antimonique : ce dernier reste en totalité indissous, mais il retient une forte proportion d'acide arsénique.

Antimoine et phosphore. L'antimoine se combine directement avec le phosphore ; on peut même obtenir des composés définis, à texture lamellaire. Les phosphures d'antimoine sont blancs, ils ont un brillant éclat métallique ; ils sont extrêmement fragiles et difficilement attaqués par les acides non oxydants.

Lorsqu'on les traite par l'acide azotique concentré, en faisant chauffer à peu près à 100 degrés, l'antimoine passe à l'état d'acide antimonique, et le phosphore à l'état d'acide phosphorique : ce dernier est en grande partie dissous par l'acide azotique, mais l'acide antimonique insoluble en retient une proportion très-notable.

Alliages. L'antimoine se combine directement avec tous les métaux ; ses alliages sont généralement durs et cassants : il suffit même d'une faible proportion d'antimoine pour enlever aux métaux ductiles et malléables leurs propriétés industrielles les plus utiles.

Les alliages de l'antimoine et des métaux alcalins peuvent être préparés avec une grande facilité. On les obtient en chauffant au

Digitized by Google

rouge très-vif, et pendant plusieurs heures, dans des creusets bien fermés, soit les tartrates doubles, soit les mélanges des tartrates alcalins avec de l'antimoine métallique réduit en poudre très-fine.

L'alliage qui contient 25 de potassium et 75 d'antimoine est gris, poreux, un peu malléable : il ne s'altère que lentement dans l'air sec ; il s'échauffe rapidement dans l'air humide ; il agit sur l'eau presque aussi énergiquement que le potassium pur ; il y a dégagement d'hydrogène, le potassium se dissout à l'état de potasse, l'antimoine reste presque en totalité à l'état métallique. On doit, du reste, prendre de très-grandes précautions lorsqu'on met en contact avec l'eau les alliages d'antimoine et des métaux alcalins, car il y a quelquefois détonation très-violente.

Les alliages de l'antimoine, qui sont employés dans l'industrie, sont ceux qui servent pour les caractères d'imprimerie, pour les coussinets de machines, pour certains objets tels que les théières. Ces alliages contenant du plomb et de l'étain, nous ne les examinerons que dans les chapitres suivants.

§ 1. — Combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, l'antimoine forme avec l'oxygène deux composés, l'oxyde Sb^2O^3 et l'acide antimonique Sb^2O^5.

L'oxyde est une base assez faible, et ne forme des combinaisons salines stables par voie humide qu'avec certains acides organiques ; il peut se combiner avec les alcalis, et se comporte avec eux comme acide faible.

L'acide antimonique peut être dissous par plusieurs acides, mais il ne forme pas avec eux de combinaisons salines ; il se comporte comme acide assez énergique avec les alcalis et avec les bases fortes ; il se rapproche beaucoup de l'acide arsénique pour son énergie acide et pour les caractères des sels.

OXYDE D'ANTIMOINE. Sb^2O^3.

L'oxyde d'antimoine est blanc, fusible au rouge, volatil et distillable à une température plus élevée ; dans un courant gazeux un peu rapide, il se volatilise lentement, mais complète-

Digitized by Google

ment un peu au-dessus du rouge sombre. Il cristallise sous deux formes différentes, suivant les conditions dans lesquelles s'opère la cristallisation, en octaèdres réguliers et en prismes.

Lorsqu'il est chauffé au rouge sombre ou à un degré de chaleur plus élevé au contact de l'air, il absorbe assez rapidement l'oxygène, et se transforme en antimoniate d'oxyde d'antimoine, composé blanc, infusible et fixe.

Cet antimoniate, chauffé au contact de l'air, n'absorbe plus notablement d'oxygène; sa composition est représentée par la formule Sb^3O^4. On obtient le même produit en chauffant fortement l'acide antimonique. Sa fixité le fait employer quelquefois pour la détermination de l'antimoine. Il contient :

Antimoine	80,13
Oxygène	19,87
	100,00

L'oxyde d'antimoine est assez facilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; cette solubilité est le caractère auquel on reconnaît que l'oxyde d'antimoine n'est pas mélangé d'un peu d'acide antimonique.

L'oxyde d'antimoine se dissout avec difficulté, et presque toujours partiellement, dans plusieurs acides organiques, tels que les acides tartrique, acétique, succinique, oxalique, etc. L'acide tartrique est celui qui agit avec le moins de difficulté.

L'acide azotique un peu étendu, agissant à froid, dissout lentement et incomplétement l'oxyde; le même acide concentré, à une température voisine de l'ébullition, fait passer l'oxyde d'antimoine à l'état d'acide antimonique. La même action a lieu, mais avec beaucoup de lenteur, lorsqu'on emploie l'acide azotique de force moyenne, en faisant chauffer seulement à 40 ou à 50 degrés; dans ce cas, la liqueur azotique contient pendant plusieurs heures un peu d'oxyde d'antimoine en dissolution.

L'eau régale chlorhydrique dissout l'oxyde d'antimoine; mais la liqueur contient le métal en totalité à l'état d'acide antimonique lorsqu'on a fait chauffer doucement pendant plusieurs heures. L'eau régale azotique produit plus rapidement la transformation de l'oxyde en acide, mais la majeure partie de ce dernier acide reste indissoute.

Lorsqu'on a produit l'acide antimonique insoluble par l'action

Digitized by Google

de l'acide azotique concentré ou par l'action de l'eau régale azotique à la température de 100 degrés, on ne parvient pas, en général, à dissoudre complétement l'acide antimonique en le traitant par l'acide chlorhydrique. On n'obtient même souvent qu'une liqueur *louche,* c'est-à-dire une dissolution incomplète, en ajoutant de l'acide tartrique à l'acide chlorhydrique.

L'oxyde d'antimoine n'est pas soluble dans les dissolutions concentrées des carbonates alcalins ; il ne se dissout que partiellement dans les dissolutions des alcalis caustiques.

Par voie sèche, il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins en se combinant avec les alcalis ; lorsque, après refroidissement, on traite la matière par l'eau, on ne dissout qu'une faible partie de l'oxyde d'antimoine ; la majeure partie de l'oxyde se dépose à l'état d'hydrate, ne retenant qu'une petite proportion d'alcali en combinaison.

En fondant au rouge l'oxyde d'antimoine avec les alcalis caustiques employés en excès, on obtient des composés différents de l'oxyde d'antimoine avec les alcalis ; en traitant par l'eau la masse fondue (après refroidissement), on arrive aisément à dissoudre la totalité de l'oxyde d'antimoine. En versant très-progressivement de l'acide chlorhydrique faible dans ces dissolutions jusqu'à saturation exacte des alcalis, on voit se former un précipité blanc d'oxyde d'antimoine hydraté, lequel se dissout ensuite très-aisément dans un excès d'acide chlorhydrique.

L'oxyde d'antimoine forme avec l'eau un hydrate blanc, gélatineux, restant longtemps en suspension dans l'eau, et seulement presque insoluble. Il se dissout plus facilement que l'oxyde anhydre dans les acides ; il est entièrement soluble dans les dissolutions des alcalis caustiques, mais il est peu soluble dans les carbonates alcalins, et tout à fait insoluble dans l'ammoniaque. L'hydrate et l'oxyde anhydre se dissolvent assez facilement dans la crème de tartre.

Il est extrêmement difficile de recueillir sur un filtre l'oxyde d'antimoine hydraté, parce qu'il passe en partie à travers les pores du papier ; il faut prendre pour la filtration les précautions que nous avons recommandées pour le sulfure de zinc. On doit attendre que l'hydrate soit nettement rassemblé, laver l'oxyde par décantations, et à plusieurs reprises, alors même que la liqueur dans laquelle il a été produit ne renferme que très-peu de

Digitized by Google

sels ; l'hydrate acquiert peu à peu une cohésion suffisante pour qu'on puisse le recevoir sur un filtre. La liqueur passe trouble lorsqu'on cherche à la filtrer trop tôt.

Par dessiccation à 100 degrés, l'hydrate se contracte beaucoup ; il perd l'eau de combinaison bien au-dessous du rouge sombre. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il prend feu, brûle comme de l'amadou, et se transforme entièrement en antimoniate d'oxyde d'antimoine. A la température ordinaire, l'hydrate, sec ou humide, ne paraît pas attirer l'oxygène de l'air.

L'oxyde d'antimoine contient :

Antimoine	84,32
Oxygène	15,68
	100,00

La composition de l'hydrate n'a pas encore été déterminée avec certitude.

SELS D'ANTIMOINE.

L'oxyde d'antimoine est une base très-faible ; il ne se combine pas avec l'acide carbonique, et il paraît avoir principalement de l'affinité pour les acides organiques. Dans les analyses des minéraux, on ne l'obtient en dissolution que dans l'acide chlorhydrique ; cette dissolution n'est stable qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique ou bien d'une petite quantité d'acide tartrique. L'acide sulfurique se combine aisément avec l'oxyde d'antimoine ; mais le composé est presque insoluble dans l'eau, et il ne se dissout même pas facilement dans un excès d'acide sulfurique. Les combinaisons salines les plus nettement insolubles, formées par l'oxyde d'antimoine, sont l'arséniate et l'antimoniate.

Arséniate. — L'arséniate est blanc, insoluble dans l'eau ; mais il ne se rassemble qu'avec lenteur et passe aisément à travers les pores des filtres. Il est partiellement soluble dans l'acide azotique étendu ; le même acide concentré transforme l'oxyde d'antimoine en acide antimonique. Il se dissout complétement dans l'acide chlorhydrique un peu concentré ; la dissolution se fait avec rapidité lorsque l'arséniate n'a pas été desséché ; elle a lieu très-lentement lorsque l'arséniate a été calciné.

Il est entièrement décomposé par voie sèche par les alcalis

Digitized by Google

caustiques ; les combinaisons qui se produisent, de l'oxyde d'antimoine et de l'acide arsénique avec les alcalis, sont entièrement solubles dans l'eau.

Antimoniate. — L'antimoniate d'oxyde d'antimoine, obtenu, comme nous l'avons indiqué, par calcination de l'acide antimonique, ou par oxydation de l'oxyde d'antimoine, est blanc, infusible et fixe. Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique ; il se dissout très-difficilement dans l'acide chlorhydrique concentré : la dissolution se trouble quand on l'étend d'eau.

Il se dissout avec difficulté dans les alcalis caustiques : ces dissolutions contiennent des antimoniates alcalins et des combinaisons de l'oxyde d'antimoine avec les alcalis. Lorsqu'on sature exactement les alcalis par un acide, il se forme un précipité blanc d'antimoniate d'oxyde d'antimoine hydraté : ce précipité reste très-longtemps en suspension dans l'eau, et passe à travers les pores du papier lorsqu'on cherche à le recueillir sur un filtre ; il est à peu près impossible de lui enlever, par des lavages prolongés, la totalité des sels alcalins dont il est imprégné.

L'antimoniate d'oxyde d'antimoine est décomposé facilement, par voie sèche, par les alcalis et par les carbonates alcalins. En traitant par l'eau la masse fondue qui a été obtenue avec les alcalis caustiques, on dissout la totalité de l'antimoine ; il n'en est pas de même pour la matière qui est produite par les carbonates alcalins, une partie seulement de l'oxyde d'antimoine se dissout, une autre partie reste insoluble.

Caractères généraux. — Nous prendrons comme exemple la dissolution chlorhydrique de l'oxyde d'antimoine, un peu étendue, et contenant assez d'acide chlorhydrique libre pour qu'on puisse l'étendre encore davantage, sans être obligé d'ajouter de l'acide tartrique.

Les alcalis fixes, en dissolutions un peu étendues, produisent d'abord des précipités blancs, très-volumineux et gélatineux, d'oxyde d'antimoine hydraté, entièrement soluble dans un grand excès de réactifs. La dissolution est stable ; on peut la porter à l'ébullition sans qu'il se dépose de l'oxyde d'antimoine.

Lorsqu'on emploie la quantité d'alcali presque strictement suffisante pour la saturation de l'acide chlorhydrique, l'oxyde d'antimoine est à peu près entièrement précipité ; mais l'hydrate ne

Digitized by Google

peut pas être complétement débarrassé, par lavages, de l'alcali et du chlorure alcalin. Chauffé jusqu'à 100 degrés dans la liqueur chargée de sel, ou bien dans l'eau pure, l'hydrate se contracte beaucoup, et perd entièrement son état gélatineux : il est alors beaucoup plus difficile de le dissoudre dans un excès de la dissolution alcaline.

Les carbonates alcalins produisent des précipités blancs, très-volumineux, d'oxyde hydraté, difficilement soluble dans un excès de réactifs; pour le dissoudre entièrement, il faut employer un excès très-grand des dissolutions concentrées des carbonates alcalins, et faire chauffer à 50 ou à 60 degrés. Les dissolutions se troublent par refroidissement, et laissent déposer une partie de l'oxyde d'antimoine : l'hydrate est d'ailleurs à peine soluble dans les dissolutions des bicarbonates alcalins.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque précipitent complétement l'antimoine à l'état d'oxyde hydraté, très-volumineux, insoluble dans un excès de réactifs, ne prenant assez de cohésion pour être reçu sur un filtre qu'après avoir été chauffé pendant longtemps à 100 degrés. Le lavage de l'oxyde est toujours très-difficile : on ne lui enlève pas complétement le sel ammoniac dont il est imprégné au moment de la précipitation.

Le cyanure de potassium produit un précipité blanc de cyanure d'antimoine, insoluble dans un excès de réactif.

Le phosphate et l'arséniate de soude, employés en grand excès, produisent des précipités blancs, très-gélatineux, qui contiennent de l'arséniate ou de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine : la précipitation est incomplète; les précipités deviennent plus abondants quand on ajoute de l'ammoniaque.

L'acide oxalique produit un précipité blanc, qui augmente peu à peu, et finit par se rassembler nettement. La précipitation de l'antimoine à l'état d'oxalate est incomplète lorsque la dissolution sur laquelle on opère est fortement acide. En saturant par l'ammoniaque la majeure partie de l'acide chlorhydrique, après avoir laissé l'acide oxalique agir pendant un jour au moins, et en laissant ensuite la liqueur en repos pendant plusieurs jours, on obtient la précipitation à très-peu près complète de l'antimoine. On arrive au même résultat, sans addition d'ammoniaque, en étendant progressivement de beaucoup d'eau la dissolution chlor-

Digitized by Google

hydrique sur laquelle on a laissé l'acide oxalique agir pendant un temps assez long.

Le prussiate jaune produit un précipité blanc, insoluble dans un excès d'acide chlorhydrique.

Le prussiate rouge ne produit pas de précipité lorsque la dissolution est fortement acide.

L'hydrogène sulfuré produit d'abord un trouble jaunâtre, et ensuite un précipité volumineux, d'un jaune orangé, de sulfure d'antimoine. Lorsque la dissolution proposée est fortement acide, la précipitation de l'antimoine n'est pas complète, alors même que l'hydrogène sulfuré est en excès très-grand : on obtient le dépôt de la totalité de l'antimoine à l'état de sulfure en ajoutant progressivement de l'eau, à partir du moment où la liqueur acide émet une très-forte odeur d'hydrogène sulfuré.

Il est nécessaire d'ajouter l'eau avec beaucoup de précautions, afin de ne pas avoir à craindre la décomposition du chlorure d'antimoine avant sa transformation en sulfure. On évite cette difficulté dans les analyses en mettant un peu d'acide tartrique dans la liqueur chlorhydrique, et en l'étendant d'eau avant de faire agir l'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on lave longtemps le précipité de sulfure avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, le sulfure se dissout lentement : on n'arrive cependant pas à faire disparaître entièrement le précipité lorsqu'il est un peu abondant, même en continuant les lavages pendant plusieurs jours.

Lorsque, après avoir fait arriver l'hydrogène sulfuré en grand excès dans la dissolution chlorhydrique, on sature l'acide et l'hydrogène sulfuré par l'ammoniaque, on obtient ordinairement un précipité d'un jaune orangé de sulfure d'antimoine, et une liqueur faiblement colorée en jaune, qui contient une certaine quantité de sulfure d'antimoine combiné avec le sulfure alcalin. Le précipité disparaît avec plus ou moins de rapidité, lorsqu'on fait encore arriver de l'hydrogène sulfuré en le saturant par l'ammoniaque : il disparaît encore plus promptement par addition de sulfhydrate d'ammoniaque.

Quand on verse dans la dissolution acide, d'abord de l'ammoniaque qui produit un précipité blanc, ensuite du sulfhydrate en excès, on voit le précipité se dissoudre ; la liqueur ammoniacale contient, après quelques heures de repos, la totalité de l'anti-

Digitized by Google

moine à l'état de sulfure combiné avec le sulfure alcalin. Le degré de sulfuration de l'antimoine dépend de la composition du sulfhydrate employé. Le réactif dont on se sert ordinairement dans les analyses contient une quantité de soufre assez grande pour que l'antimoine passe en totalité à l'état de persulfure.

Plusieurs métaux précipitent l'antimoine métallique de sa dissolution chlorhydrique. Nous citerons spécialement le zinc et l'étain, qui sont quelquefois employés dans les opérations analytiques. L'antimoine se dépose sous forme d'une poudre presque noire, adhérente à la lame métallique, s'oxydant assez rapidement au contact de l'air et de l'eau aérée. Il est à peu près impossible de préserver l'antimoine métallique de l'oxydation partielle, pendant les lavages prolongés qui sont nécessaires pour lui enlever les sels dont il est imprégné au moment de sa précipitation.

Le chlorure d'or, en dissolution un peu concentrée, agit très-lentement, à froid, sur la dissolution chlorhydrique de l'oxyde d'antimoine : l'action est assez rapide à la température de 50 ou de 60 degrés. L'oxyde d'antimoine passe à l'état d'acide antimonique ; il se dépose une quantité correspondante d'or métallique.

Cette réaction est difficilement utilisable pour l'évaluation de l'oxyde d'antimoine : la transformation de l'oxyde en acide n'est complète, dans un temps suffisamment court, que dans le cas où la dissolution ne contient pas un trop grand excès d'acide chlorhydrique libre ; l'or métallique est alors accompagné d'une proportion très-notable d'acide antimonique. Dans une liqueur très-fortement acide, l'acide antimonique produit reste dissous ; mais la transformation de l'oxyde d'antimoine n'est complète qu'après plusieurs jours.

Matières organiques. — Diverses matières organiques modifient dans des limites plus ou moins étendues la plupart des réactions que nous venons d'exposer. Ainsi, en présence de l'acide tartrique, la dissolution chlorhydrique d'oxyde d'antimoine ne se trouble pas quand on l'étend d'eau ; l'oxyde qu'elle contient n'est pas entièrement précipité par l'ammoniaque, par le carbonate d'ammoniaque, par les bicarbonates alcalins, par l'acide oxalique, etc.

Les actions de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate d'ammoniaque restent seules à peu près nettes : on peut obtenir facilement la précipitation totale de l'antimoine par l'hydrogène

Digitized by Google

sulfuré, la transformation de l'oxyde en sulfure par le sulfhydrate, et la dissolution du sulfure dans un excès convenable de sulfhydrate. On obtient également la précipitation complète du sulfure d'antimoine en décomposant le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique : on observe seulement que le sulfure est bien plus divisé, qu'il se rassemble avec beaucoup plus de lenteur que lorsqu'il est produit dans des liqueurs ne contenant pas d'acide tartrique.

Antimonites. — L'oxyde d'antimoine se combine, par voie sèche et par voie humide, avec les alcalis et avec un grand nombre d'oxydes métalliques. Ces combinaisons ont été fort peu étudiées.

Les antimonites contenant des terres alcalines et des oxydes métalliques sont insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'acide chlorhydrique lorsqu'ils ont été préparés par voie humide, difficilement et même incomplétement solubles dans cet acide lorsqu'ils ont été produits par voie sèche.

Dans ses combinaisons avec les bases fortes, l'oxyde d'antimoine a beaucoup plus d'affinité pour l'oxygène que dans le cas où il est isolé ; par grillage à basse température, et sous l'action des réactifs oxydants, il passe très-rapidement à l'état d'acide antimonique.

Les antimonites alcalins sont solubles dans l'eau lorsqu'ils contiennent une proportion un peu grande d'alcalis : tels sont ceux qui sont produits par voie sèche, par la fusion de l'oxyde d'antimoine avec 3 ou 4 parties de potasse ou de soude ; leurs dissolutions sont stables, et peuvent être portées à l'ébullition, sans qu'il se dépose de l'oxyde d'antimoine. Au contraire, les antimonites qu'on obtient en chauffant au rouge l'oxyde métallique avec 3 ou 4 parties de carbonate alcalin sont décomposés partiellement par l'eau : la majeure partie de l'oxyde d'antimoine reste insoluble, retenant un peu d'alcali, même après des lavages prolongés : la dissolution contient un peu d'antimonite alcalin.

Lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en excès dans les dissolutions alcalines d'antimonites de potasse ou de soude, il se forme des sulfosels, également solubles, qui contiennent le sulfure Sb^2S^3 combiné avec les sulfures alcalins.

Chalumeau. — L'oxyde d'antimoine, chauffé seul sur le charbon et à la flamme intérieure, est promptement réduit : le métal se

Digitized by Google

volatilise partiellement; les vapeurs d'antimoine s'oxydent au contact de l'air, ce qui produit une fumée blanche, assez lourde, qui se dépose sur le charbon à une certaine distance du point chauffé : le dépôt est jaunâtre tant qu'il est chaud, il devient parfaitement blanc après refroidissement.

Les fumées blanches persistent pendant un certain temps, après qu'on a cessé de chauffer, et le métal reste fondu quelquefois pendant plusieurs minutes ; sa surface se recouvre d'oxyde blanc en grains cristallins. Lorsqu'on chauffe l'oxyde d'antimoine sur le charbon, à la flamme extérieure, la réduction est seulement partielle ; on voit encore se dégager des vapeurs blanches d'oxyde, qui se dépose à une certaine distance sur le charbon.

Avec la soude, sur le charbon et à la flamme intérieure, l'oxyde d'antimoine est entièrement réduit et le métal est partiellement volatilisé; on observe encore les fumées blanches qui se déposent sur le charbon : la partie de l'antimoine qui n'est pas volatilisée forme un bouton métallique, à surface nette et brillante.

A la flamme extérieure, il n'y a pas réduction notable de l'oxyde métallique lorsque l'alcali est employé en excès considérable; il y a réduction partielle dans le cas contraire, et production de fumées blanches.

Tous les composés formés par l'oxyde d'antimoine, chauffés avec de la soude sur le charbon et à la flamme intérieure, donnent un bouton d'antimoine et des fumées blanches.

Avec le borax et avec le sel de phosphore, l'oxyde d'antimoine forme, à la flamme extérieure, des verres transparents, bien fondus. Lorsqu'on opère sur le charbon, on n'évite que difficilement la réduction partielle de l'oxyde, et on voit presque toujours apparaître des fumées blanches.

A la flamme intérieure, l'oxyde d'antimoine qui a été fondu avec le borax ou avec le sel de phosphore, est réduit lentement : il faut chauffer un peu longtemps pour obtenir un bouton d'antimoine : les fumées blanches sont abondantes.

ACIDE ANTIMONIQUE. Sb^2O^5.

L'acide antimonique est d'un jaune pâle : la teinte devient plus foncée lorsqu'on chauffe l'acide au rouge sombre; l'acide reprend sa couleur par refroidissement. Au rouge un peu vif, l'acide anti-

Digitized by Google

monique perd une partie de son oxygène et se transforme en antimoniate d'oxyde d'antimoine, lequel est tout à fait blanc après refroidissement.

L'acide antimonique forme avec l'eau un hydrate, dont la composition se rapporte à la formule Sb^2O^5+HO : il est blanc, gélatineux, insoluble dans l'eau; il reste longtemps en suspension dans les liqueurs dans lesquelles il est produit. Cet hydrate a une grande tendance à passer à travers les pores du papier; on ne peut le recevoir sur un filtre qu'après lui avoir laissé prendre un peu de cohésion par un repos très-prolongé.

Il se contracte par dessiccation, et devient pulvérulent; il perd entièrement l'eau au-dessous du rouge sombre. Chauffé rapidement au rouge vif, il abandonne en même temps l'eau et une partie de l'oxygène de l'acide.

L'hydrate et l'acide anhydre se comportent à peu près de la même manière avec les acides et avec les alcalis. Les réactions sont plus lentes et plus difficiles pour l'oxyde anhydre, surtout lorsqu'il a été chauffé longtemps au rouge sombre. Nous indiquerons les réactions principales pour l'hydrate, qui se présente plus fréquemment dans les analyses que l'acide anhydre.

Il est insoluble dans l'acide azotique, à peine soluble dans l'acide sulfurique; il se dissout dans un certain nombre d'acides organiques, notamment dans l'acide tartrique. L'hydrate longtemps desséché à 100 degrés est dissous très-incomplétement par l'acide tartrique et par les autres acides organiques.

L'acide chlorhydrique concentré est le meilleur dissolvant de l'acide antimonique; il dissout rapidement l'hydrate humide, plus lentement l'hyrate séché à 100 degrés, plus lentement et presque toujours partiellement l'acide anhydre. Lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique sur l'acide antimonique hydraté qui a été chauffé pendant longtemps à 100 degrés dans l'acide azotique, ou dans l'eau pure, la dissolution reste *louche* pendant plusieurs jours : elle ne devient claire qu'après un repos très-prolongé : cette dissolution ne devient pas plus facilement claire par addition d'acide tartrique.

L'hydrate, humide ou desséché, est à peine soluble dans les dissolutions étendues de potasse, de soude, de carbonates alcalins. La portion de l'acide qui reste indissoute retient une proportion appréciable d'alcali en combinaison, même après des la-

Digitized by Google

vages très-prolongés; on doit la considérer, non pas comme de l'acide antimonique hydraté, mais bien comme contenant des antimoniates acides, insolubles.

Les dissolutions très-concentrées de potasse et de soude dissolvent une plus forte proportion de l'acide antimonique; mais on n'arrive à dissoudre entièrement l'acide qu'en faisant agir à plusieurs reprises ces dissolutions alcalines. C'est seulement par la voie sèche, en faisant fondre l'acide antimonique avec un grand excès d'alcalis caustiques, qu'il est possible d'obtenir aisément des antimoniates alcalins entièrement solubles dans l'eau.

En fondant au rouge l'acide antimonique avec 4 parties de carbonate alcalin, et en traitant par l'eau la matière fondue, on ne dissout ordinairement qu'une partie des antimoniates formés par voie sèche : la partie insoluble est un antimoniate acide. En la faisant fondre une seconde fois avec 4 parties de carbonate alcalin, et en traitant ensuite par l'eau, on obtient ordinairement une dissolution claire.

L'acide antimonique hydraté, encore humide, est très-lentement transformé en sulfure par l'hydrogène sulfuré; au contact du réactif, l'acide prend assez promptement une couleur analogue à celle du sulfure, mais la transformation n'est complète qu'après plusieurs jours d'action de l'hydrogène sulfuré en très-grand excès. Le sulfhydrate d'ammoniaque agit bien plus énergiquement que l'hydrogène sulfuré; il dissout en quelques heures l'acide antimonique hydraté, desséché à 100 degrés : il agit bien plus difficilement sur l'acide antimonique anhydre, calciné au rouge sombre.

L'acide antimonique contient :

Antimoine	76,34
Oxygène	23,66
	100,00

L'hydrate Sb^2O^5,HO renferme :

Acide antimonique	94,90
Eau	5,10
	100,00

Digitized by Google

SELS ET DISSOLUTIONS CONTENANT L'ACIDE ANTIMONIQUE.

Nous indiquerons les caractères principaux des dissolutions acides qui renferment l'acide antimonique, et ceux des antimoniates alcalins.

Dissolution de l'acide antimonique dans l'acide chlorhydrique. — La dissolution de l'acide antimonique dans l'acide chlorhydrique, ou dans l'eau régale chlorhydrique, est à peu près la seule qu'on ait à considérer dans les analyses. Ainsi que nous l'avons déjà dit, cette dissolution se trouble par addition d'eau ; on évite le trouble en ajoutant un peu d'acide tartrique. Les actions des divers réactifs ne sont pas tout à fait les mêmes en l'absence ou en la présence de l'acide tartrique. Considérons d'abord une liqueur chlorhydrique ne contenant pas d'acide organique.

Les alcalis caustiques, en dissolutions concentrées, produisent des précipités blancs très-volumineux d'acide antimonique tenant en combinaison une certaine proportion d'alcalis : ces précipités peuvent être dissous complétement, bien que difficilement, dans un grand excès des dissolutions alcalines : les dissolutions sont stables.

Les carbonates alcalins se comportent de même ; seulement les précipités produits sont bien plus difficilement solubles dans un excès de réactifs.

L'ammoniaque produit un précipité blanc, volumineux, qui doit être considéré comme de l'antimoniate acide d'ammoniaque : le précipité peut être dissous, à froid, dans un excès d'ammoniaque. La dissolution n'est pas stable ; lorsqu'on la fait chauffer à 100 degrés, elle laisse déposer promptement à peu près en totalité de l'acide antimonique, ne retenant que très-peu d'ammoniaque.

Le carbonate d'ammoniaque produit un précipité blanc, qui paraît être de l'antimoniate acide d'ammoniaque, à peine soluble dans un excès du réactif.

L'hydrogène sulfuré produit lentement un précipité volumineux, d'un jaune orangé pâle, plus grenu, et d'une teinte moins foncée que celui qui est obtenu dans une liqueur chlorhydrique contenant l'oxyde d'antimoine : son aspect et sa couleur varient beaucoup avec le degré d'acidité de la dissolution. La pré-

Digitized by Google

cipitation de l'antimoine à l'état de sulfure est complète lorsque, après avoir fait agir l'hydrogène sulfuré en grand excès, on laisse le gaz se dégager lentement à la température ordinaire.

Lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, en saturant progressivement par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, il se produit un précipité d'un jaune orangé, de sulfure d'antimoine, qui se dissout entièrement et rapidement, soit dans un excès d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque, soit dans le sulfhydrate.

De même aussi, lorsqu'on ajoute à la dissolution chlorhydrique, d'abord de l'ammoniaque, ensuite du sulfhydrate, on voit le précipité blanc, qui est produit par l'ammoniaque, devenir rapidement jaune, et se dissoudre presque immédiatement dans le sulfhydrate. Dans ces différents cas, la liqueur contient la totalité de l'antimoine à l'état de sulfo-antimoniate.

Le zinc, l'étain, les divers métaux qui précipitent complétement l'antimoine à l'état métallique de la dissolution chlorhydrique de l'oxyde, agissent également sur l'acide antimonique dissous dans l'acide chlorhydrique. L'action est beaucoup plus lente, et elle est rarement complète : la liqueur acide contient encore de l'antimoine lorsqu'on a fait agir l'étain, ou même le zinc, pendant vingt-quatre heures.

Matières organiques. — Lorsque la dissolution chlorhydrique proposée contient de l'acide tartrique, les alcalis, les carbonates alcalins et l'ammoniaque ne produisent que de très-faibles précipités ; souvent même la dissolution reste parfaitement claire en présence de ces réactifs. Les actions de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate d'ammoniaque ne sont pas notablement modifiées par l'acide organique : on constate seulement que le sulfure est plus fortement coloré, et qu'il se rassemble avec plus de lenteur.

Antimoniates. — L'acide antimonique est un acide assez énergique ; bien qu'il soit insoluble dans l'eau, son hydrate rougit le papier bleu et la teinture de tournesol : il décompose les carbonates alcalins, rapidement par voie sèche, lentement par voie humide. Il forme avec les alcalis, avec l'ammoniaque, avec les terres alcalines, et, en général, avec toutes les bases un peu fortes, deux séries de sels : les antimoniates neutres, qui paraissent se rapporter à la formule $Sb^2O^5 + 3RO$; et les antimoniates

Digitized by Google

acides, dont la composition a été déterminée d'une manière plus certaine ; cette composition est représentée par la formule $Sb^2O^5 + RO$.

Les divers antimoniates, formés par les terres alcalines et par les oxydes métalliques, sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau ; ils se dissolvent aisément dans l'acide chlorhydrique lorsqu'ils sont encore humides, ou bien lorsqu'ils ont été chauffés modérément : ils sont dissous seulement en partie par cet acide lorsqu'ils ont été fortement calcinés.

L'acide azotique décompose les antimoniates d'une manière très-imparfaite : l'acide antimonique retient presque toujours une proportion appréciable de l'oxyde. L'action de l'acide azotique est d'ailleurs bien plus lente et plus incomplète lorsqu'elle s'exerce sur des antimoniates qui ont été fortement calcinés.

Les antimoniates formés par les oxydes des métaux qui donnent des sulfures insolubles dans le sulfhydrate sont complétement décomposés par ce réactif, au moins lorsqu'on le fait agir en très-grand excès, et pendant un temps très-long, sur les antimoniates préparés par voie humide et non desséchés. L'action du sulfhydrate sur les antimoniates préparés par voie sèche est toujours incomplète.

De même même aussi le sulfhydrate d'ammoniaque ne décompose pas complétement les antimoniates de chaux, de baryte, de magnésie, d'alumine, etc. : une partie seulement de l'antimoine se dissout à l'état de sulfo-antimoniate ammoniacal. On peut cependant parvenir à faire passer la totalité de l'antimoine à l'état de sulfure, en opérant de la manière suivante : prenons pour exemple l'antimoniate de chaux.

On dissout l'antimoniate dans l'acide chlorhydrique[1] ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès, en étendant progressivement d'une quantité d'eau suffisante pour que l'antimoine soit entièrement précipité : on attend ensuite que l'hydrogène sulfuré se soit dégagé ; on lave le sulfure par décantations.

Dans les analyses de divers minéraux on a l'arséniate en même temps que l'antimoniate de chaux, et on doit modifier un peu la

[1] Lorsque l'antimoniate a été préparé par la voie sèche, on est obligé de le faire fondre au creuset de platine et sous le moufle, avec 3 parties de carbonate de soude ; après refroidissement et séparation de la matière du creuset, on traite par l'acide chlorhydrique.

Digitized by Google

série des opérations, afin d'obtenir l'arsenic en même temps que l'antimoine à l'état de sulfure. Après avoir dissous l'arséniate et l'antimoniate de chaux dans l'acide chlorhydrique, on fait arriver un courant assez rapide d'hydrogène sulfuré, on ajoute peu à peu de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'on obtienne une liqueur claire contenant du sulfhydrate en excès. On décompose alors le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique : le précipité est un mélange de soufre, de sulfure d'arsenic et de sulfure d'antimoine : il ne retient pas de chaux lorsqu'il a été lavé avec des soins convenables.

Antimoniates alcalins. — Considérons spécialement les combinaisons de l'acide antimonique avec la potasse, obtenues par la voie sèche.

En fondant l'acide antimonique avec un excès de potasse, et en reprenant par l'eau après refroidissement, on obtient une dissolution claire, supportant l'ébullition sans se troubler : elle contient une assez forte proportion d'alcali libre et très-probablement l'antimoniate neutre de potasse. Cette dissolution ne se trouble pas quand on lui ajoute des dissolutions de sels neutres de soude, à moins que les dissolutions ne soient très-concentrées.

Lorsqu'on fait chauffer au rouge sombre l'acide antimonique mélangé avec de l'azotate de potasse, ou bien au rouge vif le mélange de l'acide avec du carbonate de potasse, en évitant de prolonger la fusion, il se produit un antimoniate de potasse dont les propriétés sont notablement différentes. En traitant, après refroidissement, la matière fondue par une petite quantité d'eau, on dissout l'azotate ou le carbonate de potasse avec une très-petite quantité d'antimoniate; la partie insoluble, lavée à plusieurs reprises avec très-peu d'eau froide, est de l'antimoniate acide de potasse. Cette combinaison peut être dissoute, mais avec beaucoup de lenteur, par une grande quantité d'eau : elle est bien plus soluble à l'ébullition qu'à la température ordinaire. La dissolution présente les caractères suivants :

Elle se trouble lentement par l'exposition à l'air : le trouble est produit par l'action de l'acide carbonique, qui, en saturant une partie de l'alcali, détermine la précipitation progressive d'une partie de l'acide antimonique. Le précipité ne peut être lavé que très-difficilement : il retient une proportion appréciable d'alcali, dont la présence peut être expliquée de deux manières diffé-

Digitized by Google

rentes : on peut l'attribuer à l'imperfection des lavages ; on peut penser que par l'action lente de l'acide carbonique il se forme un antimoniate plus acide, et moins soluble dans l'eau, que l'antimoniate contenu dans la dissolution.

Lorsqu'on fait arriver un courant d'acide carbonique pendant un temps assez long, il se produit un précipité assez abondant, gélatineux, se rassemblant avec lenteur ; la liqueur ne renferme que très-peu d'acide antimonique ; le précipité, lavé par décantations avec de l'eau bouillante, ne retient qu'une très-faible proportion de potasse.

L'acide chlorhydrique produit d'abord un précipité blanc d'acide antimonique hydraté ; le précipité se redissout aisément dans un excès d'acide.

L'acide azotique produit également la précipitation de l'acide antimonique hydraté, mais le précipité ne se redissout qu'en très-petite quantité dans un excès d'acide azotique. Lorsqu'on a fait chauffer longtemps à 100 degrés la liqueur acide, elle ne retient plus que des traces à peine sensibles d'acide antimonique ; le précipité, lavé longtemps à l'eau bouillante, contient une très-faible proportion de potasse.

L'acide sulfurique étendu enlève complétement la potasse à l'acide antimonique, et redissout assez difficilement l'acide ; la liqueur sulfurique reste *louche* assez longtemps ; elle ne devient parfaitement claire qu'après plusieurs jours.

L'acide oxalique, l'acide tartrique, et en général les acides organiques, ajoutés peu à peu en excès, ne produisent pas de précipité, ou bien ne séparent de l'alcali qu'une partie de l'acide antimonique, et dans ce cas le précipité disparaît promptement dans l'excès d'acide organique.

Les dissolutions des sels neutres de soude produisent lentement un précipité cristallin, qui s'attache en grande partie aux parois des vases : ce précipité est de l'antimoniate acide de soude, presque insoluble dans les dissolutions concentrées des sels de soude, lentement soluble dans l'eau pure, très-soluble dans les acides chlorhydrique, sulfurique, tartrique, etc., et partiellement soluble dans l'acide azotique. Ce dernier acide agit sur l'antimoniate de soude à peu près de la même manière que sur l'antimoniate de potasse.

L'ammoniaque et les sels ammoniacaux ne produisent pas de

Digitized by Google

précipité : l'antimoniate acide d'ammoniaque n'est pas moins soluble que celui de potasse.

Les chlorures de barium et de calcium produisent des précipités blancs, très-gélatineux, très-difficiles à laver, d'antimoniates de baryte et de chaux, presque insolubles dans l'eau pure, mais partiellement solubles dans un grand nombre de dissolutions salines, principalement dans le sel ammoniac. Les dissolutions des antimoniates dans le sel ammoniac se troublent au bout de quelques heures, et laissent déposer une partie des antimoniates.

Le sulfate de magnésie ne produit pas de précipité, à moins que les liqueurs ne soient très-concentrées ; par addition d'ammoniaque il se forme lentement un précipité cristallin, qui adhère aux parois du vase, et qui est un antimoniate double de magnésie et d'ammoniaque, répondant pour sa composition au phosphate et à l'arséniate doubles de magnésie et d'ammoniaque. Il est entièrement soluble dans le sel ammoniac ; ce précipité ne se produit pas lorsque la dissolution proposée contient des quantités même assez faibles d'acides organiques, notamment d'acide tartrique.

Les sels neutres d'alumine, d'oxyde de fer, de la plupart des oxydes métalliques produisent des précipités blancs ou diversement colorés d'antimoniates, partiellement ou complétement solubles dans le sel ammoniac et dans un grand nombre de dissolutions salines. La présence de l'acide tartrique et de plusieurs substances organiques s'oppose en général à la formation de ces précipités [1].

L'hydrogène sulfuré produit lentement un précipité, d'un jaune orangé, de sulfure d'antimoine ; la liqueur contient une partie de l'antimoine à l'état de sulfo-antimoniate. Lorsqu'on ajoute à la dissolution proposée la quantité de potasse strictement nécessaire

[1] Les antimoniates neutres de chaux, de baryte, de magnésie, d'alumine, d'oxyde de fer, etc..., sont plus nettement insolubles que les antimoniates obtenus dans les réactions que nous venons d'exposer. Ils sont presque tous partiellement solubles dans le sel ammoniac. Lorsqu'on sature par l'ammoniaque l'acide d'une liqueur chlorhydrique renfermant de l'acide antimoniqne, de l'oxyde de fer et de l'alumine, on obtient un précipité qui renferme la totalité de l'acide antimonique et des oxydes, seulement dans le cas où ces oxydes sont en excès très-grand relativement à l'acide antimonique. Lorsque les proportions de l'acide et des oxydes sont à peu près celles des antimoniates neutres, la liqueur ammoniacale retient une certaine quantité de l'acide et des oxydes. Ce fait est analogue à ceux que nous avons déjà cités pour les liqueurs chlorhydriques contenant de l'acide arsénique ou de l'acide phosphorique, de l'alumine et de l'oxyde de fer.

Digitized by Google

pour faire passer l'acide antimonique à l'état d'antimoniate neutre, l'hydrogène sulfuré ne produit aucun précipité de sulfure, il transforme l'antimoniate en sulfosel, qui reste entièrement dissous. Il ne se forme pas non plus de précipité par l'action de l'hydrogène sulfuré, lorsqu'on a ajouté un excès de potasse : la liqueur contient alors du sulfure alcalin libre et du sulfo-antimoniate alcalin.

Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme rapidement et complétement l'antimoniate alcalin en sulfosel : il ne se produit pas de précipité.

Chalumeau. — Chauffé seul sur le charbon, à la flamme extérieure, l'acide antimonique n'est réduit qu'avec une grande lenteur : il est d'abord transformé en antimoniate d'oxyde d'antimoine, qui reste pulvérulent et fixe ; au bout d'un certain temps, lorsque le charbon est fortement chauffé, l'antimoniate est partiellement réduit, et on voit paraître quelques fumées blanches d'oxyde d'antimoine.

A la flamme intérieure et sur le charbon, la réduction à l'état métallique a lieu avec une certaine rapidité ; les fumées blanches apparaissent presque immédiatement.

L'acide antimonique, chauffé à la flamme extérieure après avoir été imprégné d'une petite quantité d'azotate de cobalt en dissolution étendue, se colore en brun verdâtre.

Avec la soude, avec le borax et avec le sel de phosphore, l'acide antimonique se comporte à peu près comme l'oxyde d'antimoine.

§ 2. — Dosage de l'antimoine.

Il est presque toujours impossible de doser l'antimoine avec exactitude, et, dans un grand nombre de circonstances on doit se borner à l'évaluation par différence. Dans les exemples que nous allons considérer, nous admettrons que l'antimoine est en quantité un peu grande. Lorsqu'il s'agit de reconnaître et d'évaluer de très-petites quantités d'antimoine, il faut se servir de l'appareil de Marsh, en opérant comme pour l'arsenic.

Liqueur chlorhydrique. — Considérons d'abord le cas le plus simple, une liqueur chlorhydrique contenant de l'acide antimo-

Digitized by Google

nique ou de l'oxyde d'antimoine, et supposons qu'il ne soit pas utile de déterminer à quel état d'oxydation se trouve le métal.

On précipite l'antimoine à l'état de sulfure par l'action de l'hydrogène sulfuré, en prenant les précautions précédemment indiquées. On ajoute un peu d'acide tartrique, et on étend de beaucoup d'eau avant de faire arriver l'hydrogène sulfuré; ou bien on fait arriver le gaz en excès et on étend progressivement d'eau.

Dans tous les cas, on attend que l'hydrogène sulfuré en excès se soit dégagé, à une température très-basse, à 20 ou à 25 degrés au plus.

On lave le sulfure à deux ou trois reprises, par décantation, avec de l'eau pure et froide. On observe quelquefois des petites pellicules de sulfure nageant à la surface des liqueurs : il faut alors faire passer tout le liquide décanté sur un filtre pesé d'avance, sur lequel on reçoit ensuite le sulfure lui-même lorsque les décantations sont terminées. On lave encore le sulfure sur le filtre, afin de lui enlever les dernières traces d'acide; on fait sécher à 100 degrés pendant un jour au moins, et on pèse.

Le sulfure d'antimoine étant très-hygrométrique, on doit ne pas se contenter de la première pesée; on maintient encore le filtre et le sulfure à la température de 100 degrés pendant douze heures, et on pèse. Il est même prudent de soumettre la matière à une nouvelle dessiccation, et de ne considérer le poids obtenu comme satisfaisant que quand il n'a pas varié dans deux pesées consécutives. En tenant compte du poids du filtre, on obtient par différence le poids du sulfure d'antimoine et du soufre libre (provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'oxygène de l'air) qui lui est presque toujours mélangé en proportion appréciable.

Nous avons déjà insisté plusieurs fois sur les difficultés qu'on doit surmonter pour obtenir à peu près exactement le poids d'une matière hygrométrique, qui est reçue sur un filtre pesé d'avance, et qu'il faut peser dans le filtre lui-même après dessiccation. Nous n'insistons pas de nouveau sur ce point, nous constatons seulement qu'il est essentiel de prendre les plus grandes précautions pour obtenir avec une approximation suffisante la somme des poids P du soufre libre et du sulfure d'antimoine, car cette pesée est le point de départ de l'évaluation de l'antimoine. Plusieurs procédés d'évaluation ont été proposés.

Premier procédé. — On sépare le précipité du filtre, autant que

Digitized by Google

cela est possible, en évitant de déchirer le papier; on pèse le papier, et on calcule le poids P′ de soufre et de sulfure qu'on est parvenu à détacher du papier. Cette pesée permet de rapporter au poids total P les nombres qui seront obtenus dans les opérations ultérieures, faites sur la matière dont le poids est P′.

Nous devons signaler dès à présent une cause d'erreur assez importante. On admet que la matière qui reste adhérente au papier a la même composition que celle qui a été séparée du filtre; cela n'est certainement pas exact, car le soufre très-divisé et le sulfure d'antimoine, spongieux ou grenu, n'ont pas la même adhérence au papier. On ne connaît aucun moyen suffisamment simple qui permette d'éviter cette cause d'erreur ou d'en tenir compte : on est obligé de la négliger.

On introduit le mélange de soufre et de sulfure d'antimoine dans un creuset de porcelaine, exactement taré, dont le couvercle est percé d'un trou dans lequel s'engage un petit tube de porcelaine.

On fait arriver par le tube un courant d'hydrogène pur et sec; on chauffe très-progressivement le creuset au rouge sombre : le soufre libre se volatilise, le sulfure d'antimoine est lentement décomposé; il se forme de l'hydrogène sulfuré qui se dégage, et de l'antimoine métallique qui reste dans le creuset. Lorsque le dégagement d'hydrogène sulfuré a cessé, on peut admettre que la décomposition du sulfure d'antimoine est à très-peu près terminée; on chauffe un peu plus fortement le creuset pendant quatre ou cinq minutes. Si pendant ce temps on ne parvient pas à constater un dégagement appréciable d'hydrogène sulfuré, on cesse de chauffer, en continuant à faire arriver l'hydrogène jusqu'à refroidissement du creuset.

On pèse le creuset, et on considère l'augmentation de poids comme représentant l'antimoine métallique. On calcule ensuite, d'après les nombres P, P′, le poids de métal qu'on aurait obtenu en opérant sur la totalité du mélange de soufre et de sulfure d'antimoine.

On n'obtient ainsi pour l'antimoine qu'une détermination peu certaine. L'antimoine est très-volatil lorsqu'il est chauffé dans un courant gazeux; il doit d'ailleurs se former un peu d'hydrogène antimonié au contact de l'antimoine à l'état naissant avec l'hydrogène en excès. On peut rendre ces pertes très-faibles à force

Digitized by Google

de soins dans la conduite de l'opération, mais on ne peut jamais les considérer comme négligeables. Le poids obtenu pour l'antimoine est certainement trop faible.

On a proposé d'opérer la réduction du sulfure par l'hydrogène dans une boule de verre chauffée à la lampe : l'opération réussit tout aussi bien que dans un creuset de porcelaine ; on peut même conduire un peu plus facilement la volatilisation du soufre libre et le dégagement de l'hydrogène sulfuré. La pesée n'est pas sensiblement plus exacte : les causes d'incertitude sont encore plus grandes que dans le cas où on emploie un creuset de porcelaine.

On est toujours un peu embarrassé pour introduire dans la boule de verre un poids déterminé de soufre et de sulfure d'antimoine. On est obligé généralement de peser la boule, d'y introduire la matière, et de peser une seconde fois, afin de savoir sur quel poids de matière on va faire agir l'hydrogène. Les calculs sont un peu plus complexes.

Le sulfure d'antimoine absorbe un peu d'humidité pendant qu'on le fait entrer dans la boule de verre. Cette humidité n'influe pas sur l'action de l'hydrogène, sur la pesée de l'antimoine métallique ; elle introduit seulement une erreur dans les calculs, par lesquels on rapporte au poids total P le nombre qui a été obtenu pour l'antimoine pesé à l'état métallique.

Second procédé. — Après avoir séparé du papier le plus possible du soufre et du sulfure d'antimoine, on porphyrise cette matière dans un mortier de porcelaine, dans le but de la rendre homogène. On la fait de nouveau sécher à 100 degrés ; on en pèse 1 gramme ou 2 grammes tout au plus ; on dose exactement le soufre ; on rapporte sa proportion au poids total P du mélange de soufre et de sulfure d'antimoine ; on calcule l'antimoine par différence.

Pour le dosage du soufre, on dissout la matière dans une dissolution concentrée de potasse pure, en faisant chauffer presque à 100 degrés ; on fait arriver pendant quelques minutes un courant de chlore, qui produit rapidement la transformation totale du soufre et de l'antimoine en acides sulfurique et antimonique. On acidifie la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique ; on fait chauffer très-doucement pour expulser le chlore ; on ajoute un peu d'acide tartrique (de $0^{gr},80$ à 1 gramme) ; on étend de beaucoup d'eau, et on verse du chlorure de barium. On lave

Digitized by Google

et on purifie le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires ; on le pèse après calcination.

Le dosage du soufre est un peu difficile lorsqu'on a employé une trop grande quantité d'acide tartrique ; le sulfate de baryte est alors accompagné d'un peu de tartrate de baryte, dont la présence ne devient évidente que dans la calcination qui précède la pesée. En calcinant le sulfate dans une capsule recouverte d'une feuille de platine, on voit le sulfate noircir par suite de la décomposition de l'acide tartrique.

Lorsqu'on aperçoit cette coloration, il faut se hâter d'enlever la feuille de platine, afin que le charbon et l'acide tartrique qui n'est pas encore décomposé puissent être facilement brûlés. On doit ensuite traiter la matière calcinée par l'acide chlorhydrique faible, et calciner de nouveau le sulfate de baryte, après l'avoir bien lavé à l'eau bouillante.

Il est possible d'obtenir pour le soufre un dosage très-exact ; on peut donc avoir pour l'antimoine, évalué par différence, une assez grande approximation. Cependant le nombre obtenu doit être considéré comme un peu incertain, même en ne tenant pas compte des causes d'erreur que nous avons déjà signalées, et qui affectent seulement le poids P du mélange de soufre et de sulfure d'antimoine.

Les sulfures d'antimoine précipités par l'hydrogène sulfuré sont tellement hygrométriques, qu'on ne parvient que difficilement à les sécher complétement à 100 degrés [1]. Dans le procédé que nous venons d'exposer, l'eau retenue par le sulfure métallique est comptée comme métal. On est donc exposé à trouver pour l'antimoine un nombre trop fort, tandis que dans le premier procédé on arrive certainement à un nombre trop faible.

Troisième procédé. — On sépare encore du papier le plus possible du précipité ; on pèse le filtre, et on obtient, par différence, le poids P′ du mélange de soufre et de sulfure d'antimoine sur lequel on va opérer. On place la matière dans une ou dans plusieurs nacelles de porcelaine, tarées avec exactitude ; on les introduit dans un tube de porcelaine, dans lequel on fait arriver un courant assez lent d'acide carbonique. On chauffe peu à peu au rouge sombre lorsque l'air a été complétement expulsé de

[1] Plusieurs chimistes éminents admettent que ces sulfures tiennent de l'eau en combinaison, et qu'ils l'abandonnent seulement au-dessus de 200 degrés.

Digitized by Google

l'appareil, et on maintient le tube exposé à ce degré de chaleur tant qu'on voit se dégager du soufre.

Quand le dégagement de soufre a cessé, on chauffe pendant quelques minutes jusqu'au rouge ; on laisse ensuite le tube se refroidir en continuant à faire arriver l'acide carbonique. On retire les nacelles du tube, et on les porte sur la balance ; leur augmentation de poids est attribuée au sulfure d'antimoine Sb^2S^3, qui renferme 72,82 pour 100 de métal.

Le nombre ainsi obtenu est très-incertain. Au rouge sombre et dans une atmosphère d'acide carbonique, le soufre libre est certainement vaporisé, le persulfure d'antimoine est ramené à peu près complétement à l'état de protosulfure en perdant du soufre ; mais le protosulfure est notablement volatil, en sorte qu'on perd une proportion fort appréciable de l'antimoine. Le nombre obtenu est trop faible toutes les fois qu'on chauffe assez fort et assez longtemps pour amener tout le persulfure à l'état de protosulfure Sb^2S^3.

Cas particulier. — Lorsque la dissolution proposée contient l'antimoine à l'état d'oxyde ou de protochlorure dissous dans l'acide chlorhydrique, le précipité produit par l'hydrogène sulfuré est du protosulfure d'antimoine, mélangé avec une faible quantité de soufre libre. Dans ce cas spécial, on peut obtenir l'évaluation fort exacte de l'antimoine en procédant de la manière suivante : après avoir pesé le précipité sur le filtre, et déterminé le poids P′ de la portion qu'on parvient à séparer du papier, on fait passer cette portion dans une capsule de porcelaine, préalablement tarée ; on fait chauffer la capsule à 120 degrés environ, pendant plusieurs jours, jusqu'à ce que le sulfure soit devenu noir dans toutes ses parties. On pèse la capsule ; on la fait chauffer de nouveau pendant vingt-quatre heures et on la pèse. On continue ainsi jusqu'à ce que le poids devienne constant.

On peut admettre alors que la matière contenue dans la capsule est le protosulfure Sb^2S^3. On calcule ensuite d'après le poids obtenu, et d'après les poids P et P′, la proportion d'antimoine que renferme la dissolution proposée.

Ce procédé de détermination de l'antimoine ne peut malheureusement être appliqué que dans des cas très-rares : dans les analyses des minéraux et des produits d'art, les dissolutions acides renferment presque toujours l'antimoine à l'état d'acide

Digitized by Google

antimonique; le précipité produit par l'hydrogène sulfuré n'est pas alors ramené à la composition Sb^2S^3 par une dessiccation prolongée.

Liqueur chlorhydrique contenant des alcalis, des terres alcalines, etc. — Lorsque la liqueur chlorhydrique contenant l'antimoine renferme en même temps des métaux qui ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré, tels que les métaux alcalins, les métaux alcalins-terreux, le manganèse, le fer, etc., on peut encore suivre la même marche pour la détermination de l'antimoine.

On doit généralement éviter d'ajouter de l'acide tartrique, qui pourrait apporter quelques difficultés aux dosages des autres métaux. On fait arriver l'hydrogène sulfuré dans la liqueur franchement acide, et on étend progressivement d'eau. On laisse ensuite l'hydrogène sulfuré en excès se dégager à la température ordinaire.

L'antimoine est entièrement précipité, les autres métaux restent à l'état de chlorures; mais le sulfure d'antimoine, étant très-spongieux, retient une proportion très-notable de ces chlorures; on ne parvient à l'en débarrasser qu'en multipliant les lavages par décantation.

Quelquefois même ces lavages ne suffisent pas pour enlever au sulfure la totalité des chlorures dont il est imprégné. Ainsi, par exemple, lorsque la liqueur chlorhydrique renferme une proportion considérable de chlorures alcalins, on n'arrive pas à enlever au sulfure d'antimoine la totalité des chlorures, même par huit ou dix décantations, en employant pour chacune d'elles de 3 à 4 litres d'eau. Il est nécessaire de redissoudre dans l'acide chlorhydrique le sulfure lavé à plusieurs reprises, et de répéter la précipitation par l'hydrogène sulfuré, ainsi que les lavages par décantation.

Lorsqu'on a obtenu le sulfure d'antimoine bien lavé, on le reçoit sur un filtre pesé, on sèche à 100 degrés et on pèse de nouveau. On opère ensuite sur le sulfure par l'un des procédés que nous venons d'exposer.

Liqueur chlorhydrique contenant des métaux tels que le cuivre, le zinc, etc. — On a souvent à faire l'analyse de minéraux

Digitized by Google

contenant de l'antimoine et des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur chlorhydrique. Dans ces analyses, on cherche à effectuer la séparation de l'antimoine en utilisant la solubilité de ses sulfures dans le sulfhydrate. Considérons, comme exemple, une liqueur chlorhydrique contenant de l'antimoine, du fer, du cuivre et du zinc.

On verse dans la liqueur acide de l'ammoniaque en faible excès, et du sulfhydrate d'ammoniaque ; on agite vivement pendant quelques minutes, et on bouche la fiole. Dès que les sulfures insolubles commencent à se déposer, on observe la coloration de la liqueur claire ; on ajoute de nouveau du sulfhydrate lorsque la coloration jaune n'est pas très-prononcée.

Après vingt-quatre heures de repos, on décante la liqueur claire ; on la remplace par du sulfhydrate un peu étendu d'eau, on agite, on bouche la fiole, et on laisse de nouveau les sulfures se déposer. Il est nécessaire de multiplier ces lavages, lorsque la liqueur proposée contient beaucoup de zinc, de fer et de cuivre : le sulfure de zinc est le plus gélatineux de tous, c'est celui qui retient le plus énergiquement une proportion appréciable du sulfosel soluble.

Dans le cas d'une liqueur contenant une forte quantité de zinc, on ne doit pas compter sur les lavages par décantation pour dissoudre la totalité du sulfure d'antimoine : après trois ou quatre décantations, on traite les sulfures indissous par l'acide chlorhydrique concentré ; on recommence la précipitation par l'ammoniaque et par le sulfhydrate, et les lavages avec du sulfhydrate étendu d'eau.

Ces opérations donnent la séparation à peu près nette de l'antimoine d'avec les métaux dont les sulfures sont complétement insolubles dans le sulfhydrate. L'antimoine se trouve à l'état de sulfo-antimoniate ammoniacal dans une liqueur renfermant un énorme excès de sulfhydrate, et presque toujours d'un volume tellement grand, qu'on doit la répartir dans trois ou quatre fioles.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique faible [1], en évitant avec le plus grand soin de mettre un excès d'acide. Le sulfure d'antimoine se précipite en grumeaux ou en grains, avec

[1] On a conseillé d'employer l'acide acétique, qui est un acide moins énergique que l'acide chlorhydrique ; mais on ne réussit pas mieux avec cet acide, et le sulfure se rassemble plus difficilement.

Digitized by Google

une couleur plus ou moins orangée, accompagné d'une très-forte quantité de soufre libre. On laisse les fioles en repos, à la température ordinaire, jusqu'à ce que l'odeur d'hydrogène sulfuré ait à peu près entièrement disparu. On procède alors au lavage du sulfure d'antimoine par décantations.

On voit presque toujours nager à la surface du liquide des parcelles d'un jaune orangé ; elles peuvent contenir un peu de sulfure d'antimoine, et il est prudent de faire passer toutes les liqueurs décantées sur un filtre pesé d'avance : on lave le filtre à l'eau froide après chaque décantation.

Le mélange de soufre et de sulfure d'antimoine est imprégné, au moment de sa formation, d'une très-forte proportion de sel ammoniac : on ne parvient à dissoudre entièrement ce composé qu'en multipliant les décantations. Dans les premiers lavages, les liqueurs contiennent une assez grande quantité de sel ammoniac ; le soufre libre et le sulfure d'antimoine se déposent assez rapidement : le liquide devient clair en quelques heures. Il n'en est plus ainsi lorsque le lavage du précipité est presque terminé. Le sulfure d'antimoine se dépose plus lentement, et le soufre libre, qui n'a pas été chauffé, rend les liqueurs laiteuses : ce soufre passe en grande partie à travers les pores du filtre.

L'aspect laiteux du liquide décanté et filtré est une première indication de la fin du lavage. Pour s'assurer que la totalité du sel ammoniac a été enlevée au sulfure d'antimoine, il faut opérer de la manière suivante : on fait chauffer à 100 degrés deux ou trois litres des dernières liqueurs décantées : on laisse le soufre se déposer ; on ajoute à la liqueur claire et refroidie un peu d'acide azotique et d'azotate d'argent. Le lavage est terminé, lorsque ce réactif ne donne plus de précipité appréciable de chlorure d'argent.

On fait alors passer le soufre et le sulfure d'antimoine sur le filtre qui a servi pour les décantations, et on procède à l'évaluation ou à la détermination de l'antimoine par l'un des procédés que nous avons décrits dans notre premier exemple. On se sert presque toujours du second des trois procédés : on pèse sur le filtre le mélange de soufre et de sulfure d'antimoine desséché à 100 degrés ; on en pèse de 1 à 2 grammes ; on dose le soufre en employant la potasse et le chlore comme agents d'oxydation ; on calcule l'antimoine par différence.

Digitized by Google

Le résultat est très-incertain.

Dans les décantations et pendant la dernière filtration, le soufre et le sulfure d'antimoine ne sont pas intimement mélangés ; la portion du précipité qu'on ne parvient pas à détacher du papier a une composition bien différente de celle qu'on a séparée, et sur laquelle on fait la détermination du soufre.

Il est complétement impossible de priver entièrement d'eau, à la température de 100 degrés, un précipité aussi volumineux que l'est ordinairement le sulfure d'antimoine mélangé de beaucoup de soufre libre : il est très-difficile de lui enlever les dernières traces de sel ammoniac. L'eau qui n'est pas enlevée par la dessiccation, le sel ammoniac qui reste après les lavages, sont comptés comme antimoine.

On ne peut cependant pas préférer le premier procédé : la pesée de l'antimoine métallique, par réduction du sulfure par l'hydrogène ; la forte proportion de soufre libre rend l'opération très-délicate et le résultat peu exact.

La même observation s'applique au troisième procédé, calcination au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique : le soufre libre entraîne, en se volatilisant, une proportion assez notable du sulfure d'antimoine.

D'ailleurs, pendant la calcination dans l'hydrogène ou dans l'acide carbonique, le sel ammoniac, que peut encore contenir le précipité lorsqu'il n'a pas été lavé avec les plus grands soins, est une cause de perte appréciable d'antimoine.

Ces observations suffisent pour faire comprendre que si la séparation de l'antimoine du fer, du cuivre, etc., peut être obtenue très-nette par le sulfhydrate, la détermination de l'antimoine ne saurait être qu'approximative.

Observation. — Les lavages par décantations du sulfure d'antimoine mélangé de soufre libre sont extrêmement longs, et ne suffisent pas, en général, pour enlever au sulfure d'antimoine la totalité du sel ammoniac. On arrive à une évaluation, sinon plus rapide, du moins plus certaine de l'antimoine en opérant de la manière suivante : après cinq ou six décantations, on dissout l'antimcine dans l'acide chlorhydrique un peu concentré, en faisant chauffer à 50 degrés au plus. On lave le soufre indissous avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et par l'acide tartrique. On étend d'eau la liqueur acide, et on précipite de

Digitized by Google

nouveau l'antimoine, en faisant agir l'hydrogène sulfuré; on opère comme nous l'avons indiqué précédemment.

Le sulfure d'antimoine ainsi obtenu n'est accompagné que d'une quantité assez faible de soufre libre; il n'est imprégné que d'une proportion très-petite de sel ammoniac. Il est donc relativement assez facile de laver le précipité, et on peut faire avec une exactitude suffisante l'évaluation de l'antimoine.

Liqueur chlorhydrique contenant du nickel. — On n'arrive pas à séparer nettement le nickel de l'antimoine, soit en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une liqueur chlorhydrique, soit en employant l'ammoniaque et le sulfhydrate. On doit cependant, dans quelques analyses, traiter par l'hydrogène sulfuré, ou bien par l'ammoniaque et par le sulfhydrate, une liqueur acide contenant en même temps de l'antimoine et du nickel, et nous devons indiquer les opérations qu'il convient de faire pour arriver à la détermination approximative des deux métaux.

Nous avons à considérer deux cas différents : 1° la liqueur contient une proportion notable de nickel; 2° la liqueur ne renferme que très-peu de ce métal.

Premier cas. — On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur franchement acide; on ajoute progressivement de l'eau à mesure que l'hydrogène sulfuré est en excès; on laisse ensuite le gaz se dégager lentement à la température ordinaire; on lave le précipité par décantations, avec de l'eau pure et à froid. L'antimoine est entièrement précipité à l'état de sulfure; mais le nickel l'est également en partie. On conserve les liqueurs décantées qui contiennent une partie du nickel.

On reçoit sur un filtre pesé le précipité de sulfures métalliques, accompagné presque toujours d'un peu de soufre libre : on fait sécher à 100 degrés et on pèse. D'après l'augmentation de poids du filtre, on calcule la somme des poids P des sulfures d'antimoine et de nickel, et du soufre libre.

On sépare le mieux possible le précipité du papier; on pèse la partie séparée, après l'avoir de nouveau fait sécher à 100 degrés : soit P′ son poids.

On met la matière dans une dissolution concentrée de potasse pure; on fait chauffer à 100 degrés pendant plusieurs heures, afin de dissoudre dans la liqueur alcaline le soufre libre

Digitized by Google

et le sulfure d'antimoine. Le sulfure de nickel reste insoluble, au moins en grande partie; mais on ne cherche pas à le peser, on le laisse dans la liqueur alcaline. On fait arriver un courant de chlore, dans le but de transformer le soufre et l'antimoine en acides sulfurique et antimonique : le nickel reste indissous à l'état de sesquioxyde, retenant un peu d'acide antimonique.

On lave cet oxyde par décantations, d'abord avec une dissolution de potasse, ensuite avec de l'eau bouillante; on reçoit l'oxyde sur un filtre pesé d'avance, on achève le lavage, on fait sécher à 100 degrés et on pèse. L'augmentation de poids du filtre permet de calculer le sesquioxyde de nickel, et le poids du nickel précipité par l'hydrogène sulfuré, en même temps que l'antimoine.

On néglige la petite quantité d'acide antimonique que retient le peroxyde de nickel : l'erreur qui en résulte est négligeable lorsque le poids du sesquioxyde est faible, ce qui a lieu lorsqu'on a conduit convenablement les opérations. L'erreur n'est pas négligeable lorsque le poids de l'oxyde de nickel est un peu fort, et on est alors obligé d'opérer, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre XII, en décrivant l'analyse des minerais de nickel. Nous admettrons qu'on peut négliger l'acide antimonique qui est retenu par l'oxyde métallique.

Le poids du peroxyde ne doit servir que pour l'évaluation de l'antimoine ; pour le dosage du nickel, on doit calciner le sesquioxyde, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, réunir cette liqueur à celle qui contient l'autre partie du métal, et procéder à la pesée du nickel à l'état de sulfure.

Pour évaluer l'antimoine, on doit doser le soufre dans les liqueurs alcalines : on acidifie par l'acide chlorhydrique; on expulse le chlore en faisant chauffer doucement; on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium, et on pèse le sulfate de baryte, lavé, purifié et calciné.

La pesée du sulfate de baryte présente souvent une grande difficulté : on est obligé, pour évaluer avec exactitude le nickel qui se trouve en petite quantité, de faire agir la potasse et le chlore sur la totalité de la matière (soufre et sulfures) qui a été séparée du papier. La liqueur acide, dans laquelle on verse le chlorure de barium, contient souvent plusieurs grammes d'acide sulfurique : le volume du sulfate de baryte est considérable ; son lavage et sa purification sont très-pénibles.

Digitized by Google

On évite cette difficulté en mesurant le volume des liqueurs chlorhydriques, et en faisant le dosage du soufre sur une portion déterminée de ce volume. Le résultat obtenu pour le soufre est très-exact lorsqu'on prend les précautions convenables pour rendre homogènes les liqueurs chlorhydriques avant de mesurer le volume sur lequel on doit opérer.

On rapporte au poids total P les nombres qui ont été obtenus pour le nickel et pour le soufre ; on calcule l'antimoine par différence.

Second cas. — Considérons maintenant une liqueur chlorhydrique, contenant de l'antimoine, du fer, du cuivre et une très-petite quantité de nickel. On traite la liqueur par l'ammoniaque et par le sulfhydrate ; on lave les sulfures insolubles par décantations avec du sulfhydrate un peu étendu. On a, dans les liqueurs, la totalité de l'antimoine et du nickel. Les sulfures de fer et de cuivre, lorsqu'ils ont été convenablement lavés, ne contiennent que des traces ou des quantités négligeables d'antimoine et de nickel.

Occupons-nous seulement des liqueurs. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-faible, en évitant d'ajouter un excès d'acide ; on laisse l'hydrogène sulfuré se dégager à la température ordinaire. L'antimoine et le nickel sont entièrement précipités à l'état de sulfures : le précipité contient une proportion considérable de soufre libre. On lave par décantations, on reçoit le soufre et les sulfures sur un filtre pesé d'avance, on sèche à 100 degrés et on pèse. Le poids obtenu P comprend le soufre libre, le soufre des sulfures, et les deux métaux, antimoine et nickel.

On sépare les sulfures et le soufre du papier ; on prend le poids P′ de la partie qu'on parvient à séparer du filtre. On traite la matière par la potasse et par le chlore. On pèse le sesquioxyde de nickel, qui reste seul insoluble ; il ne retient qu'une quantité tout à fait négligeable d'acide antimonique ; on peut calculer, d'après son poids, la proportion du nickel. On dose le soufre dans les liqueurs alcalines, en opérant sur une fraction déterminée de leur volume : on rapporte les deux nombres au poids P total du soufre et des sulfures : on calcule enfin l'antimoine par différence.

On voit que dans les deux cas les erreurs, qu'il est impossible d'éviter dans des opérations aussi délicates, sont toutes reportées

Digitized by Google

sur l'antimoine, et qu'on ne peut espérer pour ce métal qu'une approximation très-incertaine.

Silicates contenant de l'antimoine. — On a rarement à faire l'analyse de silicates contenant de l'antimoine, et, lorsque le cas se présente, on est fort embarrassé pour doser approximativement la silice. Prenons comme exemple un silicate attaquable par les acides, contenant des oxydes d'antimoine, de fer, de plomb, de l'alumine et de la chaux, et considérons seulement les déterminations de la silice et de l'antimoine.

On doit faire deux séries d'opérations : dans la première on évalue seulement l'antimoine ; dans la seconde on cherche à peser ensemble la silice et l'antimoniate d'oxyde d'antimoine.

Première série d'opérations. — On attaque le silicate par l'acide chlorhydrique concentré, en évitant de faire chauffer au-dessus de 60 degrés. Lorsque la décomposition paraît être complète, on ajoute un peu d'acide tartrique, on étend d'eau, et on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, en opérant comme nous l'avons exposé pour précipiter l'antimoine dans une liqueur acide ne contenant pas d'autre corps. On lave longtemps par décantations.

Les lavages par décantation étant terminés, on a le sulfure d'antimoine mélangé d'un peu de soufre libre, de sulfure de plomb et de silice. On traite cette matière par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui dissout seulement le sulfure d'antimoine ; on lave la partie insoluble avec du sulfhydrate d'ammoniaque étendu. On ne peut utiliser cette partie insoluble que pour le dosage du plomb.

Dans les liqueurs contenant l'antimoine à l'état de sulfosel, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; on lave par décantations le précipité de soufre et de sulfure d'antimoine[1] ; on le reçoit sur un filtre pesé ; on sèche à 100 degrés, et on pèse ; on détermine le soufre sur une fraction du précipité ; on calcule l'antimoine par différence.

La détermination du métal est peu exacte, ainsi que nous l'avons déjà dit ; mais l'inexactitude ne peut pas être attribuée à

[1] Comme le précipité est très-volumineux et difficile à laver, il convient d'opérer comme nous l'avons indiqué précédemment ; après cinq ou six décantations, on dissout l'antimoine par l'acide chlorhydrique ; on précipite de nouveau le métal à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré.

Digitized by Google

la silice, qui est très-nettement séparée de l'antimoine par le sulfhydrate.

Seconde série d'opérations. — On attaque le silicate par l'acide azotique concentré; on évapore lentement à sec; on traite la matière desséchée par l'acide azotique un peu concentré; on fait chauffer pendant douze heures au moins, entre 50 et 60 degrés. On lave la partie insoluble à plusieurs reprises par décantation avec de l'eau acidulée par l'acide azotique; on achève le lavage à l'eau pure. On reçoit sur un filtre; on fait sécher à 100 degrés; on sépare autant que possible la matière du papier; on brûle ce dernier seul dans une capsule de porcelaine; on réunit aux cendres du filtre la matière qui en a été séparée; on calcine au rouge vif sous le moufle, et on pèse.

On peut admettre que dans la série des opérations que nous venons d'indiquer la silice et l'acide antimonique restent nettement insolubles, et que l'acide antimonique est presque entièrement transformé par la calcination en antimoniate d'oxyde d'antimoine, Sb^2O^4. Connaissant la proportion de l'antimoine par les opérations précédentes, on peut calculer le poids du composé $Sb'O^4$, et obtenir la silice par différence.

On n'arrive ainsi qu'à un résultat inexact, parce que l'acide azotique n'enlève pas à l'acide antimonique la totalité des oxydes que renferme le silicate. La matière calcinée contient un peu d'alumine, d'oxyde de fer, de chaux, et principalement une quantité assez notable d'oxyde de plomb. Dans l'évaluation de la silice par différence, ces oxydes sont portés au compte de la silice, aussi bien que l'oxygène de la portion de l'acide antimonique qui n'est pas ramenée par la chaleur à l'état d'antimoniate d'oxyde d'antimoine, et qui reste combinée avec les divers oxydes. Cette cause d'erreur est inévitable; on ne parvient pas à la rendre négligeable; elle tend à faire évaluer trop haut la proportion de la silice.

D'un autre côté, la détermination de l'antimoine est incertaine, et on est toujours exposé à compter comme antimoine un peu d'eau, un peu de sel ammoniac : toute erreur en plus commise dans la détermination de l'antimoine répond à une erreur en moins pour l'évaluation de la silice.

Il est donc difficile de savoir si en réalité on trouve pour la silice un nombre trop élevé ou trop faible. L'inexactitude est

Digitized by Google

moins forte lorsque le silicate proposé ne renferme pas d'autre base que l'oxyde d'antimoine; car on peut, dans ce cas, obtenir presque rigourousement la somme des poids de la silice et du composé Sb^2O^4.

Acide antimonique et oxyde d'antimoine. — Prenons pour exemple une liqueur chlorhydrique, contenant de l'oxyde d'antimoine et de l'acide antimonique. On arrive à déterminer approximativement la proportion de l'oxyde et celle de l'acide, en faisant deux séries d'opérations; dans l'une, on évalue l'antimoine total; dans la seconde, on fait l'évaluation de l'oxyde. On calcule ensuite l'acide antimonique en comparant les résultats obtenus.

Nous avons déjà décrit les procédés d'évaluation de l'antimoine total, nous n'avons à nous occuper que de l'oxyde.

On arrive à calculer la proportion de l'oxyde d'antimoine en faisant agir sur la liqueur chlorhydrique proposée une dissolution un peu concentrée de chlorure d'or, ou mieux encore de chlorure double d'or et de sodium. L'oxyde d'antimoine passe à l'état d'acide antimonique en amenant à l'état métallique une quantité correspondante d'or. On calcule l'oxyde d'antimoine d'après le poids de l'or obtenu à l'état métallique. Quatre équivalents d'or répondent à trois équivalents d'oxyde d'antimoine, ou 100 d'or à 116,72 d'oxyde.

Opération. — On ajoute à la liqueur proposée, un peu fortement acide, un volume assez grand d'une dissolution concentrée de chlorure double d'or et de sodium : on laisse le chlorure d'or agir pendant deux ou trois jours, à une température très-modérée, à 40 degrés au plus. Après ce temps on décante une partie de la liqueur acide, et on la laisse encore en repos pendant plusieurs jours ; s'il se forme un précipité, on le réunit au premier ; on décante encore une fois la liqueur, et on attend pendant deux jours au moins. On continue ainsi juqu'à ce que la dernière liqueur décantée ne laisse plus déposer de précipité. On peut alors admettre que la réaction du chlorure d'or est terminée : il reste à peser l'or amené à l'état métallique.

Le précipité qui s'est produit contient presque toujours une certaine quantité d'acide antimonique. On ne peut éviter la précipitation d'une partie de cet acide qu'en opérant dans une liqueur chlorhydrique très-fortement acide, et, dans ce cas, la

Digitized by Google

transformation complète de l'oxyde d'antimoine en acide antimonique exige un temps considérable ; on n'est jamais assuré qu'elle soit terminée. Nous admettrons donc que le précipité contient de l'acide antimonique et de l'or métallique.

On lave le précipité par décantations, d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, ensuite avec de l'eau pure. On le fait passer sur un filtre, et sécher à 100 degrés. On sépare le précipité du papier ; on brûle ce dernier dans une capsule de porcelaine. On mélange intimement les cendres et le précipité avec quatre parties de litharge, quatre parties de carbonate de soude et un peu de charbon. On fond le mélange dans un creuset de terre. On obtient ainsi un culot de plomb peu antimonial, contenant la totalité de l'or du précipité. On passe le plomb à la coupelle, ce qui donne l'or réuni en un seul bouton. On pèse l'or, et on calcule, d'après son poids, la proportion de l'oxyde d'antimoine.

Ce procédé d'évaluation est d'une application délicate, mais il peut donner un résultat assez exact. Au contraire, la détermination de l'antimoine total est seulement approximative ; les erreurs commises dans cette détermination sont reportées sur l'acide antimonique.

Antimoine et arsenic. — On a fréquemment à faire l'analyse de minéraux contenant à la fois de l'arsenic et de l'antimoine. Tantôt les deux corps se trouvent en assez forte proportion, tantôt l'un des deux est en quantité très-faible, presqu'à l'état de traces.

Nous examinerons seulement deux cas particuliers : 1° une liqueur régale contenant quelques milligrammes d'arsenic et d'antimoine ; 2° une liqueur contenant les deux corps en proportion un peu grande. Les explications que nous allons donner suffisent pour faire comprendre de quelle manière il convient d'opérer dans des cas différents.

Liqueur régale contenant de très-faibles quantités d'arsenic et d'antimoine. — On ne peut faire que l'évaluation de l'arsenic et de l'antimoine ensemble, en se servant de l'appareil de Marsh, et reconnaître lequel des deux corps est en quantité dominante.

Arsenic et antimoine. — On opère comme nous l'avons indiqué déjà plusieurs fois. On ajoute à la liqueur $0^{g},25$ de peroxyde de

Digitized by Google

fer dissous dans l'acide chlorhydrique ; on verse de l'ammoniaque en excès ; on lave le précipité de peroxyde de fer, qui contient les deux acides arsénique et antimonique ; on le traite par une petite quantité d'acide sulfurique pur ; on verse le liquide dans l'appareil de Marsh ; on produit sur une surface de porcelaine des taches d'arsenic et d'antimoine. On les compare, au double point de vue de leur intensité et de la rapidité avec laquelle elles se produisent, à deux séries de taches obtenues sur des surfaces de porcelaine avec des quantités déterminées d'arsenic et d'antimoine.

Cette comparaison conduit à deux évaluations un peu différentes, car les taches produites dans des conditions identiques par des poids égaux d'arsenic seul, d'antimoine seul ou d'un mélange d'arsenic et d'antimoine, ne se forment pas avec la même rapidité et n'ont pas des intensités égales. On n'obtient donc que deux limites, généralement assez rapprochées, pour la quantité d'arsenic et d'antimoine que renferme la liqueur proposée.

On adopte un nombre moyen, ou un nombre plus rapproché de l'une ou de l'autre limite, suivant que les opérations ultérieures font connaître que l'arsenic et l'antimoine sont à peu près dans la même proportion, ou que l'un des deux est en proportion dominante.

Recherche des proportions. — On traite une nouvelle quantité de la liqueur par le perchlorure de fer et par l'ammoniaque ; on dissout le précipité dans l'acide sulfurique, et on introduit le liquide dans l'appareil de Marsh. On décompose les deux gaz hydrogénés à leur passage dans le tube de verre, en chauffant un point du tube à la lampe. On produit ainsi dans le tube un anneau miroitant d'arsenic et d'antimoine.

On chauffe progressivement cet anneau à la lampe : l'arsenic étant bien plus volatil que l'antimoine, on reconnaît assez facilement la présence, et même jusqu'à un certain point, la proportion des deux corps, d'après la facilité avec laquelle l'anneau se déplace en partie ou en totalité.

On obtient des indications un peu moins nettes en opérant sur les taches déposées sur une surface de porcelaine. C'est cependant sur ces taches qu'on opère presque toujours, parce qu'on se dispense ainsi de la seconde série d'opérations, qu'il est indispensable de faire pour produire l'anneau miroitant dans le tube de verre.

Digitized by Google

On traite les taches par quelques gouttes d'acide azotique étendu d'eau, ou bien d'eau de chlore très-faible : l'arsenic est dissous un peu plus rapidement que l'antimoine ; mais on ne peut tirer qu'une indication très-vague de la rapidité avec laquelle les taches disparaissent. On ajoute peu à peu quelques gouttes de sulfhydrate étendu, en évitant d'employer une quantité de réactif assez grande pour redissoudre les sulfures qui sont précipités. En examinant ces sulfures à la loupe, on discerne assez bien le sulfure d'arsenic et le sulfure d'antimoine; on reconnaît assez aisément lequel des deux est dominant.

Liqueur contenant l'arsenic et l'antimoine en quantité un peu forte.— Nous prendrons pour exemple une dissolution des sulfures d'arsenic et d'antimoine dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et nous supposerons que le sulfhydrate est en excès considérable, ce qui a presque toujours lieu dans les analyses des minerais métalliques contenant de l'arsenic et de l'antimoine.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-étendu; on laisse l'hydrogène sulfuré se dégager à la température ordinaire; on lave par décantations répétées les sulfures d'arsenic et d'antimoine et le soufre libre. On reçoit le précipité sur un filtre pesé d'avance; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse.

On doit prendre dans toutes ces opérations les précautions que nous avons fait connaître pour l'évaluation de l'antimoine contenu seul en dissolution dans le sulfhydrate. Le poids du filtre étant connu, on obtient avec une approximation plus ou moins grande la somme des poids du soufre libre, du sulfure d'antimoine et du sulfure d'arsenic.

On sépare le précipité du papier; on broie longtemps dans un mortier d'agate, afin de rendre la matière homogène; on fait chauffer de nouveau à 100 degrés, dans le but d'expulser l'eau hygrométrique qui a pu être absorbée pendant le broyage.

On pèse 1 gramme de la matière, et on dose le soufre, en employant la potasse et le chlore comme agents d'oxydation. D'après le poids du sulfate de baryte, on calcule la quantité de soufre que renferme le précipité total; on en déduit par différence la somme des poids de l'arsenic et de l'antimoine.

Il faut ensuite doser au moins l'un des deux corps, celui qui

Digitized by Google

paraît être en plus faible proportion, d'après la coloration jaune ou orangée du précipité de soufre et de sulfures.

Nous décrirons les divers procédés qui peuvent être employés pour l'évaluation de l'arsenic seul et de l'antimoine seul, ou bien pour la séparation et pour la détermination des deux corps.

Premier procédé. — Évaluation de l'arsenic. — On opère sur la totalité ou sur une portion un peu grande du précipité de soufre et de sulfures, séparé du filtre et séché à 100 degrés. On traite par l'eau régale assez fortement chlorhydrique pour qu'on n'ait pas à craindre la précipitation partielle de l'acide antimonique; il est essentiel de ne chauffer que très-modérément, et seulement pendant quelques heures.

L'arsenic et l'antimoine sont rapidement dissous; le soufre reste, au contraire, en grande partie à l'état libre, et on n'a aucun intérêt à le dissoudre. On ajoute un peu d'acide tartrique; on étend d'eau et on sépare le soufre par filtration. On verse peu à peu de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée; on ajoute de l'acide tartrique lorsque l'ammoniaque produit un trouble qui ne se redissout pas par l'agitation.

Il s'agit d'obtenir une liqueur ammoniacale parfaitement claire, tenant la totalité de l'acide antimonique en dissolution stable; il faut généralement très-peu d'acide tartrique (moins de 1 gramme) pour que ce résultat soit obtenu. On verse dans la liqueur une dissolution ammoniacale d'un sel double de magnésie et d'ammoniaque : l'acide arsénique est lentement et à peu près complétement précipité à l'état d'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque, adhérant en partie aux parois du vase, tandis que l'acide antimonique reste en dissolution.

L'antimoniate double, correspondant à l'arséniate, ne peut pas se déposer, car il est très-soluble dans les liqueurs qui renferment du sel ammoniac; et même en l'absence du sel ammoniac, la présence de l'acide tartrique suffirait pour empêcher sa précipitation.

La séparation des acides de l'arsenic et de l'antimoine n'est cependant pas très-nette; l'arséniate est très-gélatineux et retient une quantité appréciable de tous les sels contenus dans la liqueur ammoniacale.

Le précipité doit être lavé avec de l'eau ammoniacale, et les lavages ne doivent pas être trop prolongés; nous avons, du reste,

Digitized by Google

ndiqué précédemment les précautions qu'il faut prendre pour le lavage de l'arséniate double et pour la pesée de l'arséniate de magnésie.

La détermination de l'arsenic, calculé d'après le poids de l'arséniate de magnésie, est toujours un peu incertaine : les causes d'erreur et d'incertitude prennent plus d'importance lorsque l'arsenic se trouve en plus petite quantité. On doit donc chercher une vérification de ce dosage de l'arsenic et de l'évaluation de l'antimoine (qu'on peut faire par différence), en dosant l'antimoine lui-même. On y arrive par les opérations suivantes.

On acidifie très-faiblement les liqueurs ammoniacales par l'acide acétique ou par l'acide chlorhydrique ; on précipite l'antimoine à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré. Après avoir bien lavé le précipité, on le fait chauffer un peu au-dessus du rouge sombre, dans un courant lent d'hydrogène ; on pèse l'antimoine à l'état métallique.

Dans ces diverses opérations on obtient : 1° le poids P du soufre, de l'antimoine et de l'arsenic ; 2° le poids p du soufre ; 3° le poids a de l'arsenic, calculé d'après l'arséniate de magnésie ; 4° le poids s de l'antimoine évalué par la différence, $P-(p+a)$; 5° le poids s' de l'antimoine pesé à l'état métallique. Ces nombres sont rarement concordants, et il faut discuter les résultats obtenus, afin de se rendre compte des erreurs qui ont été commises. Discussion.

1° Le poids P est presque toujours un peu trop fort, parce qu'on parvient difficilement à bien laver les sulfures, et à leur enlever entièrement, par dessiccation à 100 degrés, l'eau hygrométrique ;

2° La détermination du soufre peut être considérée comme suffisamment exacte. En effet, la cause principale d'incertitude dans cette détermination est l'hétérogénéité du précipité de soufre et de sulfures. On dose le soufre sur la partie du précipité qui est séparée du papier ; la partie qui reste adhérente au filtre contient probablement une proportion un peu plus grande de soufre. Le précipité a généralement un poids assez fort ; la fraction qui reste adhérente au papier est très-faible ; l'erreur dont nous parlons est presque toujours négligeable. Nous pouvons donc admettre que le poids p du soufre est suffisamment exact ;

3° La pesée de l'arsenic à l'état d'arséniate de magnésie est très-incertaine : il est facile de perdre une partie de l'arséniate

Digitized by Google

double dans la précipitation et dans les lavages; le précipité retient une quantité appréciable de tous les sels contenus dans la liqueur ammoniacale. La détermination de l'arsenic donne donc un nombre trop fort ou trop faible, suivant que l'opérateur apporte plus ou moins de soins dans les lavages; en général, le poids de l'arséniate de magnésie est trop faible; le poids a de l'arsenic est presque toujours trop petit;

4° Par ces motifs, la différence $P - (p + a)$ donne ordinairement pour l'antimoine, évalué par différence, un poids s trop fort. On doit donc considérer ce nombre s, obtenu pour l'antimoine, comme une limite supérieure de la quantité de métal que contient réellement la liqueur proposée. Il n'y a d'incertitude à cet égard que dans le cas où l'arséniate de magnésie n'a pas été lavé avec les soins convenables;

5° La liqueur acide dans laquelle on précipite en dernier lieu l'antimoine à l'état de sulfure ne contient peut-être pas la totalité du métal : on perd certainement un peu d'antimoine dans la réduction du sulfure par l'hydrogène. Le poids s' est donc trop faible : on ne doit le considérer que comme une limite inférieure de la quantité d'antimoine contenue dans la liqueur proposée.

Lorsque les nombres s, s' présentent une différence un peu grande, on est averti qu'on a commis des erreurs trop fortes dans les diverses opérations, il faut les recommencer toutes. Si, au contraire, la différence entre les deux nombres est faible, on peut admettre que les opérations ont été conduites avec les soins convenables; la moyenne $\frac{s + s'}{2}$ entre les deux nombres donne assez approximativement la quantité S_1 de l'antimoine. On obtient alors, par la différence $P - S_1$, une seconde évaluation a_1 de l'arsenic. La différence entre les nombres a, a_1 est très-faible dans la plupart des cas, et la moyenne entre ces deux nombres, $\frac{a + a_1}{2}$ donne pour l'arsenic une détermination probablement plus exacte que celle qui a été obtenue directement, c'est-à-dire par la pesée de l'arséniate de magnésie.

Détermination de l'antimoine. — On soumet une fraction déterminée du précipité, de soufre et de sulfures, à l'action d'un courant lent d'hydrogène pur et sec, au rouge sombre, en opé-

Digitized by Google

rant comme nous l'avons dit pour le sulfure d'antimoine seul.

On peut à la rigueur faire la réduction dans un creuset de porcelaine ; mais la quantité de matières à volatiliser étant considérable, on réussit mieux en plaçant le mélange de soufre et de sulfures dans une boule de verre soudée entre deux tubes. On pèse d'avance la boule bien desséchée ; on y introduit une quantité suffisante de la matière ; on essuie le tube avec une barbe de plume ; on porte sur la balance. C'est par l'augmentation du poids de la boule qu'on détermine la quantité de matière sur laquelle on fait agir l'hydrogène. Nous devons faire observer que les sulfures et le soufre absorbent un peu d'eau pendant le temps assez court qui est nécessaire pour les introduire dans la boule.

On fait arriver l'hydrogène par l'un des tubes : quand l'air est entièrement chassé, on chauffe la boule à la lampe. On voit bientôt le soufre se volatiliser et se déposer dans le second tube : on l'expulse de l'appareil, en chauffant le tube lui-même avec la lampe[1] ; dès que ces matières sont chauffées presqu'au rouge sombre, le sulfure d'arsenic se volatilise[2] et le sulfure d'antimoine est décomposé. Il ne reste dans la boule que l'antimoine métallique.

Vers la fin de l'opération, lorsqu'il ne se forme plus de dépôt dans le second tube, et lorsque l'odeur d'hydrogène sulfuré a cessé d'être perceptible, on chauffe pendant quelques minutes un peu au-dessus du rouge sombre, afin de volatiliser les dernières traces de sulfure d'arsenic, et d'achever plus sûrement la décomposition du sulfure d'antimoine. On laisse refroidir, en continuant à faire arriver l'hydrogène : on pèse l'antimoine métallique dans la boule.

On rapporte le nombre obtenu au poids total du soufre et des sulfures. En retranchant de ce poids l'antimoine et le soufre, on obtient l'arsenic par différence. Il est impossible de recueillir l'arsenic volatilisé pendant la réduction par l'hydrogène ; on ne peut donc pas vérifier l'évaluation de l'arsenic, comme on le fait pour l'antimoine dans le premier procédé que nous avons décrit.

On obtient pour l'antimoine un nombre certainement trop Discussion

[1] On doit avoir la même précaution pendant toute la durée de l'opération, et chasser du second tube, en le chauffant à la lampe, le dépôt de soufre et de sulfure d'arsenic qui se reproduit continuellement.

[2] Le sulfure d'arsenic est décomposé seulement en partie par l'hydrogène.

Digitized by Google

faible, en raison des pertes inévitables qui sont faites pendant la réduction, en raison de l'eau retenue par le soufre et par les sulfures, après dessiccation à 100 degrés, ou bien absorbée pendant qu'on introduit la matière dans la boule de verre. On doit donc obtenir pour l'arsenic un nombre trop fort. On connaît le sens dans lequel les erreurs sont commises ; on n'a aucun moyen d'en apprécier les limites et de corriger les nombres obtenus.

Séparation de l'arsenic et de l'antimoine. — On peut séparer assez nettement l'arsenic de l'antimoine en traitant les sulfures par l'acide chlorhydrique un peu concentré : le sulfure d'arsenic est insoluble dans cet acide, tandis que le sulfure d'antimoine est complétement et facilement décomposé.

On opère sur le mélange de soufre et de sulfures, qui a été séparé du filtre, et dont on a déjà prélevé 2 grammes pour le dosage du soufre. On traite la matière par l'acide chlorhydrique pur, étendu de son volume d'eau ; on fait chauffer entre 40 et 50 degrés, tant qu'il y a dégagement appréciable d'hydrogène sulfuré. L'antimoine est alors entièrement dissous par l'acide ; le soufre libre et le sulfure d'arsenic restent inattaqués.

Il est important de ne pas chauffer plus fortement, et de ne pas prolonger inutilement l'attaque, parce que les vapeurs acides entraînent une proportion appréciable d'antimoine.

On ajoute un peu d'acide tartrique ; on étend d'eau, et on reçoit la partie insoluble sur un filtre pesé ; on lave cette matière avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; on achève le lavage avec de l'eau pure : on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau.

L'augmentation de poids du filtre donne la somme des poids de l'arsenic, du soufre qui lui est combiné et du soufre libre. On dose le soufre, en opérant sur 1 gramme de la matière ; on calcule l'arsenic par différence.

L'antimoine est seul dans la liqueur chlorhydrique : on le précipite à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré ; on pèse l'antimoine à l'état métallique, ou bien on pèse le précipité donné par l'hydrogène sulfuré, après l'avoir reçu sur un filtre taré, et après l'avoir séché à 100 degrés ; on dose le soufre, et on évalue l'antimoine par différence.

La séparation de l'antimoine et de l'arsenic par l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfures ne laisse presque rien à désirer

Digitized by Google

sous le rapport de la netteté : mais les déterminations des deux corps sont peu exactes.

§ 3. — Minéraux de l'antimoine.

L'antimoine ne forme qu'un petit nombre d'espèces minérales. Deux d'entre elles, l'oxyde et le sulfure, se trouvent en abondance dans plusieurs localités ; mais on n'exploite que les gisements les plus riches, ceux qui sont placés dans les conditions les plus avantageuses pour les transports des minerais ; la consommation du métal est très-limitée, et les usines doivent le livrer à un prix peu élevé. Nous examinerons seulement : l'*antimoine natif;* l'*oxyde d'antimoine* et divers *antimoniates ;* le *sulfure* et l'*oxysulfure d'antimoine.*

ANTIMOINE NATIF.

L'antimoine natif n'a été signalé que dans un très-petit nombre de localités, à *Sahlberg* (Suède), à *Andreasberg* (Oberharz), aux *Chalanches* (Isère), à *Przibram* (Bohême), et dans quelques mines du Mexique. Il est accompagné d'arsenic natif et de divers minéraux contenant de l'arsenic, tels que la pyrite arsenicale, l'argent rouge, l'arséniure de nickel, etc. L'arsenic natif est quelquefois intimement mélangé avec l'antimoine ; les autres minéraux peuvent être aisément séparés par triage.

L'antimoine natif est en petites masses lamellaires, d'un blanc très-vif, mais se ternissant promptement à l'air humide. Les lamelles offrent de nombreux clivages, également faciles. La forme primitive paraît être le rhomboèdre, dont l'angle est de 117° 7′. Ce minéral est dur, et se laisse assez facilement pulvériser : sa densité est de 6,646 à 6,650. Il a les propriétés chimiques de l'antimoine préparé dans les usines.

L'antimoine, intimement mélangé d'arsenic, a les clivages moins faciles ; sa couleur est moins blanche : son éclat est plus terne : il est moins dur, et se laisse pulvériser avec une grande facilité ; sa densité varie de 6,13 à 6,203.

Quelques minéralogistes admettent l'existence d'un arséniure d'antimoine bien défini, dont la formule serait $SbAs^2$; mais, si le composé existe réellement, il faut admettre qu'il est lui-même

Digitized by Google

mélangé intimement avec de l'arsenic ou avec de l'antimoine, car les analyses des échantillons provenant des mêmes localités ont toujours indiqué des proportions très-variables d'arsenic et d'antimoine.

L'antimoine natif, pur ou mélangé avec de l'arsenic, est fréquemment argentifère ; il contient souvent plus de 1/2 pour 100 d'argent ; il renferme, en outre, une très-faible proportion de fer et de plomb.

Analyse. — Nous passerons rapidement sur l'analyse de ce minéral. Nous prendrons pour exemple l'analyse d'un échantillon d'antimoine natif, dans lequel la couleur, l'éclat, la netteté des clivages, indiquent l'absence de l'arsenic. On doit s'attacher exclusivement à constater la proportion et la nature des métaux tels que l'argent, le fer et le plomb.

On attaque de 4 à 5 grammes du minéral par l'eau régale chlorhydrique, à une température très-peu élevée, à 40 ou à 45 degrés au plus : on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate en excès ; on bouche la fiole, et on attend que les sulfures insolubles soient nettement rassemblés ; on décante la liqueur claire ; on lave les sulfures par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Ces lavages doivent être assez prolongés, car il s'agit de dissoudre complétement l'antimoine, qui est en proportion énorme relativement aux autres métaux.

Lorsqu'on peut espérer d'avoir dissous la totalité de l'antimoine, on lave les sulfures insolubles avec de l'eau pure, et toujours par décantations. On les traite ensuite par l'acide azotique très-étendu d'eau ; en laissant l'acide agir à la température ordinaire, on dissout rapidement les métaux, sans qu'il se produise une quantité notable d'acide sulfurique.

On filtre pour séparer le soufre qui n'est pas dissous ; on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; l'argent seul est précipité ; on pèse le chlorure d'argent s'il se trouve en quantité appréciable.

On ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur ; on évapore presqu'à sec, afin de décomposer l'acide azotique. On étend d'eau et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré ; dans le cas où ce réactif produit un précipité, on cherche à reconnaître la nature

Digitized by Google

du métal. On n'obtient, en général, (d'après les analyses publiées) qu'une trace de sulfure de plomb.

La liqueur acide ne peut plus contenir qu'une petite quantité de fer : on expulse l'hydrogène sulfuré, on sépare le soufre ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, et on le précipite par l'ammoniaque.

L'antimoine lui-même doit être déterminé par différence ; on obtiendrait certainement un résultat moins exact en précipitant l'antimoine contenu en dissolution dans le sulfhydrate, et en cherchant à évaluer le métal dans le précipité.

OXYDE D'ANTIMOINE.

L'oxyde d'antimoine existe en masses puissantes dans une seule localité, à *Sensa,* dans le sud de la province de Constantine (Algérie) ; on l'a signalé en veinules très-peu puissantes à *Perneck* (Hongrie). Il se présente en cristaux parfaitement nets ou en masses à texture cristalline. Il est blanc, translucide ; il a l'éclat résineux : sa dureté est très-faible ; on le porphyrise avec la plus grande facilité : sa densité varie de 5,22 à 5,30.

La forme primitive et la forme ordinaire des cristaux est l'octaèdre régulier ; les clivages sont parallèles aux faces de l'octaèdre. La composition des cristaux les plus nets se rapporte exactement à la formule Sb^2O^3. Les masses cristallines de l'Algérie contiennent une proportion variable, mais très-faible, d'oxydes de plomb et de fer ; elles renferment à l'état de mélange intime quelques centièmes d'argile grise.

Lorsqu'il est porphyrisé, il est rapidement dissous par l'acide chlorhydrique ; l'acide attaque très-lentement l'oxyde d'antimoine en morceaux.

Analyse. — L'examen de l'oxyde d'antimoine doit être fait à deux points de vue différents. Pour les échantillons nettement cristallisés, il faut déterminer aussi exactement que possible la proportion de l'antimoine, et constater que les corps étrangers sont en quantité négligeable ; le but de l'analyse est d'établir la formule minéralogique. Pour les masses cristallines, qui peuvent être utilisées comme minerai d'antimoine, il est utile de constater la nature et même la proportion de l'argile, de l'oxyde de plomb, de l'oxyde de fer ; mais le point essentiel est d'évaluer à peu près exactement la teneur du minerai.

Digitized by Google

Prenons pour exemple l'analyse de l'oxyde d'antimoine d'Algérie, en masses cristallines, colorées en gris par de l'argile imprégnée de matières bitumineuses. L'analyse exige deux séries d'opérations :

1° On attaque de 15 à 20 grammes du minerai porphyrisé par l'acide chlorhydrique pur étendu de son volume d'eau, en faisant chauffer à 40 ou à 50 degrés au plus. On est obligé d'admettre que l'argile reste inattaquée, ce qui n'est pas exact; mais il est impossible de séparer les petites quantités de silice et d'alumine qui sont dissoutes par l'acide. On lave la partie indissoute, d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, et ensuite avec de l'eau pure; on pèse la matière après calcination.

On ajoute un peu d'acide tartrique aux liqueurs chlorhydriques qui renferment les métaux; on étend d'eau; on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré; on sature peu à peu par l'ammoniaque les acides et l'hydrogène sulfuré. On lave par décantations, avec de l'eau chargée de sulfhydrate, le précipité de sulfures de fer et de plomb. Ce précipité est peu volumineux; son lavage n'exige qu'un petit nombre de décantations, mais il est essentiel de ne décanter chaque fois la liqueur claire qu'après plusieurs jours de repos. Il faut, en effet, beaucoup de temps pour que le sulfure de fer se rassemble nettement. Tant qu'une liqueur contenant du sulfhydrate présente une légère teinte verdâtre, on peut être certain qu'elle retient un peu de sulfure de fer en suspension.

Lorsque le lavage des sulfures est terminé, on procède à la séparation et aux dosages du fer et du plomb, en suivant la marche que nous avons tracée déjà plusieurs fois, et sur laquelle nous présenterons de nouveaux détails dans le chapitre XX.

2° Pour évaluer l'antimoine, on attaque 2 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique : on étend d'eau ; on ajoute de l'ammoniaque en faible excès, et du sulfhydrate en quantité suffisante pour dissoudre la totalité du sulfure d'antimoine. On lave par décantations la partie insoluble avec du sulfhydrate d'ammoniaque faible. On traite toutes les liqueurs par l'acide chlorhydrique étendu, et on procède à l'évaluation de l'antimoine par l'un des procédés que nous avons décrits précédemment.

Aucun de ces procédés ne peut donner pour le métal une détermination exacte; il est donc très-prudent de répéter au moins

Digitized by Google

deux fois l'évaluation de l'antimoine, en suivant deux procédés différents. Il faut, de plus, discuter les résultats, se rendre compte des erreurs commises, et adopter pour l'antimoine soit la moyenne des résultats obtenus, soit le nombre qui paraît être le moins inexact d'après la conduite des opérations.

On obtient ainsi, avec une approximation plus ou moins grande, l'oxyde de plomb, l'oxyde de fer, l'argile calcinée et l'antimoine : on doit évaluer par différence l'oxygène combiné avec l'antimoine, l'eau d'hydratation de l'argile et les matières bitumineuses dont le minéral est imprégné.

On calcule l'oxygène en admettant que l'antimoine se trouve à l'état d'oxyde, et on conclut par différence l'eau et les matières bitumineuses.

Lorsque ce dernier nombre est très-petit, en correspondance avec le poids de l'argile calcinée, avec la coloration grise du minéral, on peut présumer que les opérations ont été conduites d'une manière convenable : il ne faut cependant considérer cette concordance que comme une vérification un peu douteuse des résultats obtenus dans l'analyse.

ANTIMONIATE D'OXYDE D'ANTIMOINE.

On trouve dans la nature plusieurs minéraux à texture terreuse, ou imparfaitement cristallisés, provenant de l'altération par les agents atmosphériques de minerais divers contenant du sulfure d'antimoine. Ces antimoniates sont presque toujours mélangés assez intimement avec des arséniates, et souvent ils sont accompagnés de silicates, produits eux-mêmes par l'altération des minerais par les agents atmosphériques. Parmi ces divers antimoniates, nous nous occuperons seulement de la *valentinite,* antimoniate d'oxyde d'antimoine.

Cette espèce minérale se présente aux affleurements des filons qui contiennent du sulfure d'antimoine ou de l'antimoine natif. Elle est ordinairement en petites masses d'un blanc légèrement jaunâtre, et très-rarement en petites aiguilles prismatiques. Sa dureté est très-faible ; sa densité est de 5,566. Elle est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Les échantillons à texture cristalline ont été rencontrés à *Przibram* (Bohême), à *Freyberg* (Saxe), aux *Chalanches* (Isère).

D'après les analyses peu nombreuses qui ont été faites, l'anti-

Digitized by Google

moniate d'oxyde d'antimoine se rapporte assez exactement à la formule Sb^2O^4; mais les échantillons à texture terreuse admettent en mélange des antimoniates de chaux, de plomb, de fer et même du carbonate de chaux.

L'antimoniate d'oxyde d'antimoine, à texture terreuse n'a été signalé en gisement important que dans une seule localité, à *Zamora* (Espagne). Il se présente en masses compactes, assez dures, dont la couleur varie du jaune très-clair au brun assez foncé; les parties de teintes différentes forment des zones irrégulières, généralement peu épaisses; la coloration brune est due à la présence des matières organiques.

Ce minéral est très-difficilement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré; on ne parvient à le dissoudre à peu près complétement qu'en faisant agir pendant longtemps l'acide en assez grand excès, à une température de 80 degrés environ.

Son analyse présente des difficultés telles qu'il est impossible de constater le véritable état d'oxydation de l'antimoine; on peut admettre que le minéral est un mélange de divers antimoniates, d'oxyde d'antimoine, d'oxyde de plomb, d'oxyde de fer et de chaux, coloré dans certaines parties par des matières bitumineuses, et contenant un peu de quartz et d'argile. Il est, du reste, presque impossible d'en extraire économiquement soit le plomb, soit l'antimoine; on ne peut en retirer que de l'antimoine très-plombeux.

Nous citerons, comme exemple, les résultats obtenus dans les analyses de trois échantillons de couleurs très-différentes : le premier est presque blanc et renferme l'antimoniate d'oxyde d'antimoine à peu près pur; le second est d'un jaune foncé; le troisième est brun. Ces deux derniers échantillons contiennent à peu près les mêmes proportions d'antimoniate de plomb et d'antimoniate d'oxyde d'antimoine; ils diffèrent entre eux principalement par les matières bitumineuses dont le dernier échantillon est imprégné.

	Blanc.	Jaune.	Brun.
Guangue quartzeuse..	36,50.....	1,00.....	8,50
Oxyde de plomb.....	1,50.....	42,00.....	37,00
Acide antimonique...	0,77.....	21,67.....	19,99
Oxyde d'antimoine...	29,50.....	15,60.....	15,63
Acide antimonique...	31,50.....	17,25.....	17,27
Oxyde de fer.....	0,50.....	1,50.....	traces.
Matières bitumineuses.	»	»	2,51
	100,27	99,00	100,00

Digitized by Google

Analyse. — On ne peut obtenir des résultats suffisamment approximatifs que pour les échantillons qui ne renferment pas de matières organiques. En présence de ces matières, il est impossible de déterminer l'état d'oxydation de l'antimoine, et on doit se borner à doser le quartz, les oxydes de fer et de plomb et l'antimoine; on admet que l'antimoine est à l'état d'antimoniates d'oxydes de plomb et d'antimoine; on évalue les matières bitumineuses par différence.

Prenons pour exemple l'analyse d'un échantillon dont la couleur d'un jaune plus ou moins clair dénote l'absence des matières bitumineuses. On doit faire deux séries d'opérations, l'une pour la détermination des oxydes et de la gangue quartzeuse, l'autre pour l'évaluation de l'oxyde d'antimoine.

Détermination des oxydes. — On attaque par l'acide chlorhydrique concentré 3 grammes du minerai parfaitement porphyrisé; on fait chauffer pendant vingt-quatre heures à 35 ou à 40 degrés; on ajoute un peu d'acide tartrique, on étend d'eau; on laisse en repos pendant quelques heures et on décante la liqueur claire.

On traite la partie insoluble par l'acide chlorhydrique concentré, en faisant chauffer jusqu'à 100 degrés pendant vingt-quatre heures; on ajoute un peu d'acide tartrique, on étend d'eau; on décante une seconde fois.

On traite encore la partie insoluble par l'acide chlorhydrique concentré, et on continue cette série d'opérations jusqu'à ce que l'aspect du résidu permette d'espérer que l'attaque des antimoniates a été complète, et que le quartz seul reste indissous par l'acide.

On fait alors passer la partie insoluble sur un filtre; on fait sécher à 100 degrés; on calcine au rouge dans une capsule de porcelaine, et on pèse la matière calcinée.

On n'est jamais certain d'avoir réussi à dissoudre la totalité des métaux par l'action de l'acide chlorhydrique; il est donc indispensable d'examiner la matière calcinée et de s'assurer qu'elle ne contient plus d'antimoniates.

On la soumet à l'action d'un courant d'hydrogène un peu au-dessus du rouge sombre, et en opérant dans une boule de verre soudée entre deux tubes. On distingue alors très-aisément

Digitized by Google

le plomb et l'antimoine métalliques qui se séparent sous l'action réductive de l'hydrogène. Dès qu'on voit apparaître ces métaux, même en quantité très-faible, on est certain que l'attaque par l'acide chlohydrique n'a pas été complète, il faut la recommencer sur une nouvelle quantité du minerai, porphyrisé avec plus de soins, en faisant agir l'acide plus concentré et pendant un temps beaucoup plus long. Lorsque le résidu de l'attaque par l'acide chlorhydrique reste inaltéré dans l'hydrogène, on peut continuer l'analyse.

Les liqueurs chlorhydriques contiennent : de l'acide tartrique, des oxydes de fer, de plomb et d'antimoine, de l'acide antimonique. On y fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès, et on étend progressivement d'eau ; il faut obtenir la précipitation totale de l'antimoine et du plomb, à l'état de sulfures : ainsi que nous l'avons déjà dit, le plomb ne peut être entièrement précipité que dans une liqueur très-faiblement acide. On attend que les sulfures soient complétement rassemblés, on décante la liqueur acide ; on lave les sulfures par décantations.

Dans les liqueurs décantées on ne doit chercher qu'une très-petite quantité de fer. On précipite d'abord le fer à l'état de sulfure en saturant par l'ammoniaque les acides et l'hydrogène sulfuré. Après avoir lavé le sulfure de fer, on le dissout par l'acide chlorhydrique ; on sépare le soufre par filtration ; on fait chauffer à l'ébullition pendant quelques heures, après avoir ajouté un peu d'acide azotique ; on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque ; on pèse le peroxyde de fer calciné.

Les sulfures de plomb et d'antimoine, précipités par l'hydrogène sulfuré, et lavés par décantations, sont mis en digestion dans le sulfhydrate ; le sulfure de plomb reste seul insoluble ; on le lave par décantations avec du sulfhydrate étendu ; on transforme ensuite le sulfure en sulfate ; on calcule l'oxyde de plomb d'après le poids du sulfate de plomb, calciné au rouge sombre.

Il reste enfin à évaluer l'antimoine qui est seul en dissolution dans le sulfhydrate : cette évaluation est faite par l'un des procédés que nous avons décrits précédemment. On n'obtient pour l'antimoine qu'une approximation très-douteuse : l'incertitude est plus grande que dans les analyses des autres minéraux de l'antimoine, car on perd une proportion variable, et probable-

Digitized by Google

ment très-notable de l'antimoine pendant l'attaque par l'acide chlorhydrique.

Oxyde d'antimoine. — Pour déterminer la proportion de l'oxyde d'antimoine, on traite 3 grammes du minerai parfaitement porphyrisé par l'acide chlorhydrique très-concentré : on fait chauffer d'abord à 40 degrés pendant vingt-quatre heures, et ensuite à 60 ou à 70 degrés pendant au moins douze heures. On décante la liqueur claire ; on la remplace par de l'acide chlorhydrique concentré, et on fait chauffer pendant un jour à une température voisine de 100 degrés. On ne doit pas prolonger davantage l'action de l'acide, dans la crainte que l'oxyde d'antimoine ne passe en partie à l'état d'acide antimonique, par suite du contact de l'air avec la liqueur chlorhydrique.

On lave la partie insoluble avec de l'acide chlorhydrique étendu ; on calcine au rouge, et on pèse cette partie insoluble. On compare son poids à celui de la gangue quartzeuse, obtenu dans la première série d'opérations. Lorsque la différence est un peu grande, il est inutile d'examiner la liqueur acide, car on ne peut pas être certain qu'elle renferme la totalité de l'oxyde d'antimoine ; il faut recommencer l'attaque en employant une plus forte proportion d'acide plus concentré. Si on ne parvient pas à obtenir la gangue à peu près exempte des composés formés par l'acide antimonique, on est obligé de renoncer à l'évaluation de l'oxyde d'antimoine.

Nous admettrons que le poids de la partie indissoute par l'acide diffère très-peu de celui qui a été obtenu pour la gangue quartzeuse : les liqueurs chlorhydriques contiennent alors la totalité de l'oxyde d'antimoine du minerai. On les traite par le chlorure double d'or et de sodium ; on pèse l'or qui est amené à l'état métallique. D'après le poids de l'or on calcule la proportion de l'oxyde d'antimoine.

On obtient ainsi le poids total de l'antimoine dans la première série des opérations, et le poids de l'oxyde d'antimoine dans la seconde. On calcule par différence la proportion de l'acide antimonique. Il faut ensuite calculer l'acide antimonique qui correspond à l'oxyde de plomb et à l'oxyde d'antimoine, d'après les formules des antimoniates $Sb^2O^5.3PbO$, $Sb^2O^5.Sb^2O^3$.

Digitized by Google

On compare la somme de ces deux nombres à la proportion de l'acide calculée d'après les résultats des opérations.

Si la différence est faible, et dans un sens tel qu'elle puisse être expliquée par les erreurs commises dans les déterminations de l'antimoine total et de l'oxyde d'antimoine, on peut admettre que le minéral proposé contient réellement les antimoniates dont nous venons d'écrire la composition.

Dans le cas de discordance entre ces nombres, il faut chercher si elle peut être attribuée à l'existence de l'antimoniate de peroxyde de fer, ou à la présence d'une certaine quantité d'oxyde d'antimoine non combiné à l'acide antimonique. La discussion des résultats est du reste presque toujours assez pénible, parce que les nombres obtenus pour l'oxyde d'antimoine et pour l'acide antimonique sont peu exacts.

Lorsque le minerai proposé contient des matières bitumineuses, on ne peut pas évaluer la proportion de l'oxyde d'antimoine ; on est obligé d'admettre que le minerai contient les antimoniates de plomb et d'oxyde d'antimoine, afin d'évaluer les matières organiques par différence. L'hypothèse dont nous parlons ne peut être justifiée que par l'analyse d'un autre échantillon du même gisement, ne contenant pas de substances bitumineuses.

SULFURE D'ANTIMOINE.

Le sulfure d'antimoine est très-abondant et constitue le seul minerai métallique dans un très-grand nombre de filons ; il se trouve en outre en proportion très-variable, et en mélange intime ou irrégulier, dans plusieurs gisements de cuivre gris, de galène, de pyrites de fer, de minerais d'argent, etc.

Les filons de sulfure d'antimoine contiennent ordinairement comme gangues du minerai le fer carbonaté, le quartz, le sulfate de baryte, la galène et la blende. Il n'y a pas ordinairement de mélange intime entre les gangues et le sulfure d'antimoine : le fer carbonaté, le quartz, le sulfate de baryte sont même presque toujours nettement séparés du sulfure : la blende et la galène sont quelquefois irrégulièrement mélangées.

Le sulfure d'antimoine se présente en cristaux définis, en veines compactes à texture cristalline ou fibreuse, en filaments très-déliés et flexibles. Il est d'un gris d'acier, un peu bleuâtre,

Digitized by Google

et il se rapproche beaucoup de la galène par sa couleur et par son éclat. Il se ternit très-promptement à l'air humide : les cristaux qui sont restés pendant quelque temps à l'air sont noirs et ternes à la surface. Il est tendre et très-fragile : sa densité est de 4,62.

La forme primitive est le prisme rhomboïdal droit ; l'inclinaison des faces est de 90°,45′. Les cristaux sont ordinairement très-allongés, et groupés en aiguilles ou en baguettes qui se croisent sous des angles différents : ils ont un seul clivage très-facile, perpendiculaire à la base, et parallèle à la petite diagonale : ce clivage se distingue encore, par des facettes d'un vif éclat, dans le sulfure d'antimoine à texture presque compacte.

La composition du sulfure d'antimoine se rapporte à la formule Sb^2S^3 : les échantillons, nettement cristallisés, contiennent à peine des traces de zinc et de plomb ; mais, dans les minerais à texture cristalline ou compacte, séparés mécaniquement de gangues terreuses, le sulfure d'antimoine est presque toujours accompagné d'une proportion appréciable de divers sulfures, de plomb, de zinc et de fer.

Nous ne pouvons citer aucun exemple numérique de la composition du minerai : les proportions des sulfures étrangers et des gangues terreuses présentent des variations trop grandes dans le même gisement pour que les résultats de quelques analyses puissent donner des indications utiles.

On trouve, dans quelques localités, des minéraux cristallisés qui renferment le sulfure d'antimoine combiné avec des sulfures métalliques, notamment avec les sulfures de cuivre, de fer, de plomb et d'argent. Nous dirons seulement quelques mots sur ces espèces minérales.

Wolfsbergite. — Ce minéral a été trouvé à *Wolfsberg* (Harz), en géodes dans des filons de quartz. Il est en cristaux assez petits, presque entièrement recouverts de pyrite de fer : leur forme primitive est le prisme rhomboïdal oblique, dont l'angle est de 101 degrés. Les cristaux ont un seul clivage facile. La couleur varie du gris de plomb au gris de fer : la dureté est plus grande que celle du sulfure d'antimoine ; la densité est de 4,748. Les cristaux sont très-difficilement attaqués par l'acide chlorhydrique : on doit employer l'eau régale pour les dissoudre facilement. Ils

Digitized by Google

contiennent principalement du soufre, de l'antimoine et du cuivre, dans les proportions que représente la formule $Sb^2S^3.Cu^2S$. Dans les analyses peu nombreuses qui ont été publiées, on a signalé la présence d'un peu de fer et de plomb. Nous ne citerons qu'un seul exemple :

Soufre	26,34
Antimoine	46,81
Cuivre	24,46
Fer	1,39
Plomb	0,56
	99,56

Berthiérite. — Haidingérite. — Ce minéral est un sulfure double d'antimoine et de fer ; il a été rencontré à *Chazelles* (Puy-de-Dôme), en masses un peu considérables, accompagnées de calcaire et de pyrite de fer, dans un filon traversant le gneiss. Ce filon a été exploité pendant quelque temps ; mais les travaux ont dû être interrompus par suite de la qualité inférieure de l'antimoine qu'on pouvait extraire du minerai.

On a signalé des espèces minérales analogues dans les Vosges, dans la Creuse, en Saxe, en Hongrie, etc.

La berthiérite de Chazelles est en masses à texture cristalline, ou en prismes mal définis, dont on n'a pas déterminé la forme primitive. Ce minéral est d'un gris de fer ; son éclat n'est pas très-vif ; sa surface présente souvent des irisations. Il est peu dur ; on le porphyrise avec facilité : sa densité varie de 4 à 4,30. Il est facilement attaquable par les acides, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

D'après les analyses qui ont été publiées, on peut admettre deux sulfures doubles définis, représentés par les formules $3FeS.2Sb^2S^3$; $3FeS.4Sb^2S^3$.

	$3FeS.2Sb^2S^3$.	$3FeS,4Sb^2S^3$.
Soufre	29,60	28,60
Antimoine	53,10	61,40
Fer	17,30	10,00
	100,00	100,00

Nous citerons quelques exemples numériques. Les analyses ont été faites sur des échantillons choisis, provenant des localités suivantes :

Digitized by Google

	Chazelles.	Martouret.	Braunsdorf.	Ararry-Idka.
Soufre.....	30,30.....	28,81.....	31,33.....	29,27
Antimoine....	52,00.....	61,34.....	54,70.....	57,88
Fer.....	16,00.....	9,85.....	11,43.....	12,85
Zinc.....	0,30.....	»	0,73.....	»
Manganèse...	»	»	2,54.....	»
	98,60	100,00	100,73	100,00

Zinkénite. — La zinkénite est un sulfure double d'antimoine et de plomb : on ne l'a signalée jusqu'à présent que dans la mine d'antimoine de *Wolfsberg* (Harz). Elle se présente en cristaux prismatiques très-allongés, dont la forme primitive est le prisme à six faces régulier, suivant quelques minéralogistes, et le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 120° 39′, d'après plusieurs savants éminents. On l'a trouvée dans le même gisement en masses fibreuses et en masses compactes.

Sa couleur est le gris d'acier ; sa dureté est plus grande que celle du sulfure d'antimoine ; sa densité varie de 5,30 à 5,35. Le minéral est partiellement attaqué par l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré : il n'est dissous facilement que par l'eau régale. Sa composition paraît se rapporter à la formule $PbS.Sb^2S^3$.

Soufre.....	21,60
Plomb.....	34,90
Antimoine.....	43,50
	100,00

Nous citerons deux exemples numériques ; les analyses ont été faites sur des cristaux très-nets.

Soufre.....	22,58.....	21,22
Antimoine.....	44,39.....	43,98
Plomb.....	31,84.....	30,84
Cuivre.....	0,42.....	»
Fer.....	»	1,45
Argent.....	»	0,12
	99,23	97,61

Miargyrite. — Ce minéral est un sulfure double d'antimoine et d'argent : il a été signalé dans une seule localité, à *Braünsdorf* (Saxe). Il est en cristaux assez petits, qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique. Sa couleur est le brun très-foncé ; les la-

Digitized by Google

melles très-minces sont un peu translucides et d'un rouge de sang; sa densité varie de 5,20 à 5,40. Il est difficilement attaqué par l'acide chlorhydrique : on ne parvient pas à le dissoudre entièrement par l'acide azotique et par l'eau régale.

La composition se rapporte à la formule $AgS.Sb^2S^3$.

Soufre	21,20
Antimoine	42,90
Argent	35,90
	100,00

Dans les échantillons peu nombreux qui ont été analysés, on a signalé la présence de très-faibles quantités de cuivre et de fer.

Plagionite. — La plagionite a été trouvée à *Wolfsberg* (Harz), en masses cristallines et en cristaux, dans un filon quartzeux. Le minéral est d'un gris de plomb très-foncé; il est peu dur et fragile; sa densité est de 5,40 : les cristaux ont pour forme primitive le prisme rhomboïdal oblique. Il est incomplétement attaqué par l'acide chlorhydrique : l'eau régale le dissout avec facilité, surtout à l'aide de la chaleur; la liqueur acide laisse déposer, par refroidissement, des cristaux de chlorure de plomb.

La composition de la plagionite est représentée par une formule assez complexe, $4PbS + 3Sb^2S^3$.

Soufre	20,60
Antimoine	38,30
Plomb	41,10
	100,00

Jamesonite. — La jamesonite est également un sulfure double de plomb et d'antimoine; elle a été rencontrée dans plusieurs localités, dans le Cornouailles, en Sibérie, en Hongrie, en Espagne, au Brésil, etc. Elle se présente en masses à texture compacte ou cristalline, et en cristaux assez mal définis. Sa couleur est le gris clair; son éclat est métallique; sa densité de 5,50 à 5,80 : sa dureté est faible. La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 101° 20′; les cristaux ont trois clivages parallèles aux faces du prisme : le clivage parallèle à la base est très-facile.

Digitized by Google

La composition de la jamesonite est représentée par la formule $3PbS + 2Sb^2S^3$.

Soufre	20,20
Antimoine	36,20
Plomb	43,60
	100,00

Nous citerons quelques exemples d'analyses faites sur des échantillons assez nettement cristallisés, provenant de diverses localités :

	Cornouailles.	Espagne.	Toscane.
Soufre	22,15	21,78	20,53
Antimoine	34,40	32,62	32,16
Plomb	40,75	39,97	43,38
Fer	2,30	3,63	0,94
Cuivre	0,13	»	1,25
Zinc	»	0,42	1,74
	99,73	98,42	100,00

Hétéromorphite. — On désigne sous ce nom un sulfure double d'antimoine et de plomb, dont la composition diffère notablement de celles que nous venons de citer. Ce minéral se présente en fibres très-déliées, enchevêtrées, d'un gris de plomb très-foncé, douées d'un faible éclat : leur densité varie de 5,67 à 5,90. Ces fibres se laissent réduire aisément en poussière impalpable : cette espèce minérale a été signalée à *Wolfsberg* et à *Andreasberg* (Harz), à *Freyberg* (Saxe), à *Schemnitz* (Hongrie), à *Bottino* (Toscane), etc. Sa composition se rapporte à la formule $2PbS.Sb^2S^3$.

Soufre	19,20
Antimoine	31,00
Plomb	49,80
	100,00

Dans la plupart des échantillons analysés, on a trouvé de petites quantités de fer, de zinc et de cuivre. Nous citerons seulement deux exemples numériques :

	Wolfsberg.	Toscane.
Soufre	19,72	18,39
Antimoine	31,04	30,19
Plomb	46,87	47,68
Fer	1,30	0,26
Zinc	0,08	1,08
Cuivre	»	1,11
	99,01	98,71

Digitized by Google

Observation. — Ces diverses espèces minérales ne sont peut-être pas toutes distinctes : il serait possible d'expliquer les différences que présentent les proportions du soufre, du plomb et de l'antimoine, dans les analyses qui ont été publiées, par des mélanges d'un seul sulfure double bien défini de plomb et d'antimoine, avec du sulfure de plomb, ou bien avec du sulfure d'antimoine libre.

Presque tous les minéraux qui renferment du sulfure d'antimoine contiennent un peu d'arsenic ; presque tous sont argentifères et aurifères. La proportion de l'arsenic est ordinairement très-faible, et on n'a pas cherché à constater sa présence dans la plupart des échantillons dont les analyses ont été publiées. Pour l'or et l'argent, on doit faire des essais par voie sèche, lorsqu'il est utile de chercher si ces métaux sont en proportion suffisante pour qu'on puisse les extraire avec profit.

Analyse. — Nous prendrons comme exemple un échantillon de sulfure double de plomb et d'antimoine, contenant un peu de fer, de cuivre et de zinc ; nous ne parlerons pas de la recherche de l'arsenic, de l'or et de l'argent. L'analyse exige deux séries d'opérations : l'une pour le dosage du soufre, l'autre pour la détermination des métaux.

Dosage du soufre. — On traite par une dissolution un peu concentrée de potasse pure de 1 à 2 grammes du minéral parfaitement porphyrisé : on fait chauffer pendant douze heures au moins à 100 degrés ; on fait ensuite arriver un courant de chlore, en ayant soin d'agiter presque constamment, et de prolonger l'arrivée du gaz presque jusqu'à saturation de l'alcali libre. Le minéral est entièrement décomposé, et le soufre se trouve en totalité dissous à l'état de sulfate alcalin ; le plomb est séparé à l'état de bioxyde.

On lave la partie insoluble par décantations, avec de l'eau bouillante ; on traite les liqueurs par l'acide chlorhydrique ; on chauffe doucement pour expulser le chlore ; on verse du chlorure de barium ; on pèse le sulfate de baryte, après l'avoir lavé, purifié et calciné.

Détermination des métaux. — Plusieurs des métaux, le fer, le

Digitized by Google

zinc, le cuivre, étant presque toujours en proportion très-faible, il importe d'opérer sur un poids un peu fort, sur 5 grammes au moins.

On attaque le minéral porphyrisé par l'acide chlorhydrique, en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique ; on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré, on étend progressivement d'eau, à mesure que l'hydrogène sulfuré est en plus grand excès. On laisse ensuite les sulfures se rassembler, et le gaz en excès se dégager lentement à la température ordinaire. Le cuivre, le plomb, le zinc et l'antimoine sont entièrement précipités ; le fer seul reste dissous[1]. On lave les sulfures par décantations avec de l'eau froide.

Dans les liqueurs acides, on procède au dosage du fer, en suivant la marche que nous avons tracée précédemment : on concentre les liqueurs par évaporation ; on filtre pour séparer le soufre ; on fait chauffer à l'ébullition avec de l'acide azotique ; on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque ; on pèse l'oxyde de fer calciné.

On traite la liqueur ammoniacale par le sulfhydrate, afin de vérifier qu'elle ne contient pas de zinc ; si ce réactif donne un précipité notable de sulfure de zinc, on le réunit aux sulfures qui ont été précipités par l'hydrogène sulfuré.

Traitement des sulfures. — On met les sulfures en digestion dans le sulfhydrate en grand excès ; on lave longtemps par décantations les sulfures insolubles avec du sulfhydrate. On a en dissolution l'antimoine seul à l'état de sulfoantimoniate : les sulfures de plomb, de cuivre et de zinc restent indissous.

On procède à l'évaluation ou au dosage de l'antimoine par l'un des procédés que nous avons précédemment indiqués.

Pour doser le plomb, le cuivre et le zinc dans les sulfures insolubles, on traite ces sulfures par l'acide chlorhydrique, avec addition d'un peu d'acide azotique très-étendu : on sépare le soufre indissous ; on verse dans la liqueur acide de l'oxalate d'ammoniaque, et ensuite de l'ammoniaque : ce dernier réactif doit être ajouté peu à peu en excès suffisant pour dissoudre les oxydes de cuivre et de zinc.

[1] En présence de l'antimoine, le zinc est ordinairement précipité en totalité ; ou du moins il n'en reste dans la liqueur étendue qu'une proportion négligeable.

Digitized by Google

Le plomb est précipité à l'état d'oxalate : on reçoit le précipité sur un filtre; on fait sécher à 100 degrés; on sépare autant que possible l'oxalate du filtre : on brûle le papier seul dans une capsule de porcelaine, exactement tarée ; on réunit l'oxalate aux cendres du filtre ; on l'imprègne d'acide azotique, et on chauffe progressivement au rouge sous le moufle. On pèse après refroidissement la capsule de porcelaine, qui contient le plomb à l'état de *litharge* ou protoxyde fondu. On calcule le plomb d'après le poids de la litharge.

On évalue le cuivre que renferme la liqueur ammoniacale, en comparant l'intensité de la coloration bleue à celles des liqueurs ammoniacales de même volume, contenant des poids connus de cuivre (voir chap. XIII, § 2).

Il reste à doser le zinc : la séparation du zinc et du cuivre est fort longue ; de plus, on ne peut espérer pour le zinc qu'une approximation douteuse, même en conduisant toutes les opérations avec les soins les plus grands. On peut arriver assez simplement à une approximation, peut-être suffisante, en suivant la marche que nous allons indiquer.

On acidule la liqueur ammoniacale par l'acide acétique : on fait arriver de l'hydrogène sulfuré ; on précipite ainsi les deux métaux à l'état de sulfures ; on lave ces sulfures avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré : on les reçoit sur un filtre, et on fait sécher à 100 degrés.

On sépare les sulfures du filtre, lorsque cela est possible ; mais ordinairement les sulfures adhèrent entièrement au papier. On brûle le filtre dans une capsule de porcelaine. On mélange les cendres (et les sulfures, lorsqu'on a pu les détacher en partie du filtre) avec leur volume de soufre pulvérisé ; on chauffe au rouge, et à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine pesé ou taré. On opère comme nous l'avons indiqué pour le dosage de cuivre à l'état de sulfure. On pèse le creuset après refroidissement : on admet que l'augmentation de poids est due aux sulfures de zinc et de cuivre ; on connaît la proportion du cuivre : il est donc possible de calculer le poids du sulfure de zinc, et par suite la proportion du zinc.

Le nombre obtenu n'est certainement pas très-exact, parce que le zinc ne passe pas en totalité à l'état de sulfure pendant la calcination du mélange de soufre avec l'oxyde et avec le sulfate

Digitized by Google

de zinc, produits par le grillage. Cependant l'erreur est faible, et peut-être n'atteindrait-on pas une plus grande exactitude en faisant les opérations nécessaires pour la séparation du cuivre.

§ 4. — Produits d'art de l'antimoine.

Les produits d'art de l'antimoine sont très-nombreux, mais il nous paraît peu utile de les examiner tous ; nous parlerons seulement des produits principaux du traitement métallurgique : parmi les produits pharmaceutiques, nous considérerons le *kermès* et le *soufre doré*.

Indiquons d'abord brièvement la série des opérations dont se compose le traitement du minerai d'antimoine ; cette explication est nécessaire pour faire comprendre dans quel sens doivent être dirigées les analyses.

Traitement métallurgique. — Le seul minerai traité jusqu'à présent dans les usines est le sulfure : il contient généralement une proportion très-faible de sulfures métalliques divers, de fer, de zinc, de plomb ; ses gangues les plus ordinaires sont le quartz, le sulfate de baryte et le fer carbonaté : le carbonate de chaux accompagne plus rarement le sulfure d'antimoine.

On a pu traiter dans des conditions spéciales des minerais assez pauvres, en utilisant pour les enrichir (au lieu de la préparation mécanique) la gande fusibilité du sulfure d'antimoine. On sépare le sulfure de ses gangues, en chauffant le minerai dans des pots de terre, à la température strictement suffisante pour la fusion du sulfure ; les gangues restent dans les pots supérieurs, retenant une petite quantité de sulfures métalliques partiellement oxydés : le sulfure d'antimoine s'écoule dans des récipients inférieurs, en entraînant une certaine proportion de sulfures de fer, de plomb et de zinc.

Cette opération préliminaire ne donne qu'un seul produit qu'il soit utile d'examiner au laboratoire, c'est le *sulfure fondu :* il peut contenir, d'après le mode de préparation, des sulfures d'antimoine, de plomb, de fer, de zinc ; il renferme quelquefois un peu de cuivre et d'arsenic.

Digitized by Google

Dans les usines principales, il n'est pas ordinairement nécessaire de recourir à cette fusion : on ne traite que des minerais riches, contenant à peine quelques centièmes de gangues. Ces minerais sont pulvérisés, et soumis aux opérations suivantes :

Première opération. — Les minerais sont grillés dans des fours à réverbère de forme spéciale, dans lesquels l'air extérieur arrive lentement en contact avec le minerai : ce dernier est soustrait, autant que possible, au courant gazeux très-actif qui va des foyers à la cheminée : le minerai est chauffé presque exclusivement par la réverbération de la voûte. On ne dépasse pas sensiblement le rouge sombre, même vers la fin de l'opération.

Malgré ces précautions, le sulfure d'antimoine et l'oxyde sont partiellement entraînés jusque dans la cheminée ; on ne recueille qu'une partie de l'antimoine volatilisé, dans les chambres de condensation qui précèdent la cheminée.

L'opération donne deux produits principaux : le *minerai grillé* et les *fumées*.

La composition du minerai grillé est très-variable, suivant la nature et la proportion des gangues, suivant les soins qui ont été pris pendant le grillage. Indépendamment des gangues, le minerai grillé contient principalement de l'oxyde et de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine ; il renferme un peu de sulfure d'antimoine qui a échappé à l'oxydation, des sulfates et des antimoniates des oxydes de fer, de zinc, de plomb, etc.

Il est assez facile de se rendre compte de l'influence que les gangues diverses exercent sur la composition du minerai grillé.

Le sulfate de baryte reste inerte, car l'opération est faite à une température trop peu élevée pour qu'il se produise de l'antimoniate de baryte.

Le quartz reste partiellement inerte, il ne produit qu'une faible proportion de silicates lorsque les matières restent pulvérulentes pendant toute la durée de l'opération ; la proportion des silicates produits est plus forte lorsque les matières s'agglomèrent notablement.

Les gangues carbonatées se comportent différemment : la majeure partie, sinon la totalité de la chaux du calcaire, et des oxydes du fer carbonaté, passe à l'état de sulfates et d'antimoniates.

Les fumées contiennent principalement de l'oxyde d'antimoine ;

Digitized by Google

elles ne renferment qu'une assez faible proportion de sulfate et d'antimoniate d'oxyde d'antimoine. Les fumées sont produites à peu près exclusivement par l'oxydation des vapeurs d'antimoine ; les matières fixes chargées sur la sole ne sont entraînées par les gaz que dans une proportion presque négligeable. Les fumées ne contiennent ordinairement que des traces de fer, de zinc, de plomb, à l'état d'oxydes, de sulfates et de carbonates.

Seconde opération.—Le minerai grillé est mélangé avec du charbon pulvérisé et avec des fondants alcalins, tels que le carbonate de soude et la crème de tartre ; le mélange est introduit dans de grands creusets de terre, fermés par des couvercles : les creusets sont rangés sur la sole d'un four à réverbère, et chauffés très-progressivement au rouge. Lorsque la fusion est obtenue, on sort successivement les creusets et on coule les matières fondues dans des lingotières.

L'opération donne trois produits : l'antimoine métallique impur ou *régule ;* les *scories* alcalines ; et les *fumées.*

Le régule contient une partie de tous les métaux étrangers que renferme le minerai, et de plus une petite quantité de métaux alcalins des fondants ; il ne contient que très-peu de soufre, alors même que le minerai grillé renferme du sulfure d'antimoine non oxydé et des sulfates divers.

La scorie est presque toujours assez riche : elle contient l'antimoine principalement à l'état de sulfosels. Sa composition est très-complexe : il est impossible de l'utiliser dans le traitement métallurgique, et, par conséquent, il est inutile de l'analyser : il peut seulement être nécessaire de déterminer sa teneur en antimoine, afin de se rendre compte des pertes qui sont faites dans le traitement.

Les fumées sont encore produites à peu près exclusivement par l'oxydation des vapeurs d'antimoine ; elles contiennent principalement de l'oxyde et de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine. Dans le traitement des minerais blendeux, ces fumées contiennent de l'oxyde de zinc en plus forte proportion que les fumées du grillage.

Troisième opération. — On refond le régule dans des creusets, en ajoutant une proportion variable de nitre et de carbonate de soude ; on coule le métal dans des lingotières. Cette fusion suffit ordinairement pour enlever à l'antimoine la totalité du soufre,

Digitized by Google

des métaux alcalins, du fer et du zinc, ainsi qu'une grande partie du plomb ; il est très-rare qu'on soit obligé de répéter la fusion.

L'opération ne donne que deux produits : l'*antimoine purifié* et les scories ; on ne recueille pas ordinairement les fumées antimoniales qui se produisent pendant la fusion.

L'antimoine est généralement assez pur et ne renferme que des traces de soufre et de métaux étrangers : quelquefois seulement il contient une proportion appréciable de plomb.

Les scories alcalines sont presque toujours assez riches, mais il est difficile de les utiliser dans les usines ; il n'est pas nécessaire de les analyser, mais il peut être intéressant de déterminer leur teneur en antimoine.

Quatrième opération. — On traite les fumées comme le minerai grillé ; on les mélange avec du charbon et avec des fondants alcalins ; on fond dans des creusets dans un four à réverbère ; on coule dans des lingotières. On affine ensuite le régule par fusion dans des creusets, avec addition d'un peu de nitre et de fondants alcalins.

Lorsque le minerai renferme de l'arsenic, on ne parvient pas à obtenir de l'antimoine tout à fait pur : le métal produit par les fumées contient ordinairement plus d'arsenic que l'antimoine produit dans le traitement du minerai. On s'en rend aisément compte.

Pendant le grillage, fait à basse température en présence d'une quantité d'air assez limitée, l'arsenic passe en grande partie à l'état d'acide arsénieux qui se volatilise et vient se condenser dans les chambres en même temps que l'oxyde d'antimoine. Le minerai grillé ne retient qu'une faible proportion d'arséniates. Pendant la fusion, les arséniates sont partiellement réduits par le charbon ; le régule doit donc contenir un peu d'arsenic. Dans la purification du régule, l'arsenic combiné avec l'antimoine ne s'oxyde pas avec plus de facilité que ce métal, et se retrouve presque en totalité dans l'antimoine purifié. L'arsenic se trouve donc réparti dans les divers produits du traitement ; mais ce sont les fumées qui en contiennent le plus, et le métal qu'on en retire est notablement arsenical.

D'après ces explications, on peut avoir à examiner au laboratoire : le *sulfure fondu,* le *minerai grillé,* le *régule,* l'*antimoine purifié,* les *fumées* et les *scories* diverses.

Digitized by Google

SULFURE D'ANTIMOINE FONDU.

Le sulfure d'antimoine fondu peut contenir, outre le soufre et l'antimoine, un peu de fer, de zinc, de plomb, d'arsenic et plus rarement du cuivre. Il n'est presque jamais utile d'en faire une analyse exacte ; on doit s'attacher principalement à reconnaître la présence de l'arsenic, et à constater la présence ou l'absence des métaux que nous venons de citer.

On attaque 4 grammes du sulfure par l'eau régale chlorhydrique ; on étend d'eau ; on sature les acides par l'ammoniaque ; on ajoute du sulfhydrate en excès ; on lave par décantations, et avec du sulfhydrate, les sulfures de fer, de zinc, de plomb, de cuivre qui restent indissous. On traite ces sulfures comme nous l'avons indiqué précédemment ; on cherche à reconnaître approximativement les proportions des divers métaux.

Dans la dissolution qui contient l'antimoine et l'arsenic à l'état de sulfosels, on doit seulement constater l'arsenic. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, en ajoutant progressivement une quantité d'acide assez grande pour redissoudre le sulfure d'antimoine, qui est d'abord précipité en même temps que le sulfure d'arsenic et du soufre libre. On lave la partie insoluble par décantations, en employant de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et en faisant chauffer à 50 ou 60 degrés.

Il est essentiel de prolonger ces lavages, afin de dissoudre certainement la totalité de l'antimoine, et d'enlever complétement au soufre et au sulfure d'arsenic le chlorure d'antimoine dont ils sont imprégnés.

On fait chauffer pendant quelques heures la partie insoluble dans l'eau régale ; on étend d'eau ; on filtre pour séparer le soufre indissous ; on ajoute de $0^{gr},25$ à $0^{gr},30$ de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique ; on sature les acides par l'ammoniaque. Après avoir bien lavé le précipité, on le traite par l'acide sulfurique pur, et on essaye la liqueur acide dans l'appareil de Marsh. La proportion de l'arsenic est ordinairement assez faible pour qu'on puisse l'évaluer d'après l'intensité des taches. Il faut toujours constater que les taches obtenues sont formées par l'arsenic et qu'elles ne contiennent pas d'antimoine.

Digitized by Google

MINERAIS GRILLÉS.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la composition des minerais grillés est très-variable ; on peut la connaître d'avance lorsqu'on a examiné les minerais non grillés, et lorsqu'on a constaté s'il y a eu une agglomération notable pendant le grillage.

Nous admettrons, pour fixer les idées, que le minerai d'antimoine contient, comme gangues, du quartz et du carbonate de chaux, et que les matières se sont un peu agglomérées vers la fin de l'opération. Le minerai grillé peut contenir : du quartz resté inerte, des silicates, des sulfates, des arséniates, des antimoniates de chaux, de fer, de zinc, de plomb, de cuivre, d'antimoine; de l'oxyde d'antimoine libre; du sulfure d'antimoine qui a échappé à l'action oxydante, et peut-être un peu de carbonate de chaux non décomposé.

Au point de vue industriel, l'analyse complète ne présente que très-peu d'intérêt; mais il peut être utile de la faire pour se rendre compte des résultats obtenus dans un four spécial, ou pour comparer les résultats donnés par des fours différents.

Cette analyse exige plusieurs séries d'opérations :

1° *Evaluation du carbonate de chaux.* — On traite 3 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique; on reçoit les gaz qui se dégagent dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; on pèse le carbonate de baryte : d'après son poids, on calcule la proportion du carbonate de chaux. Cette proportion est toujours très-faible.

2° *Détermination du sulfure d'antimoine.* — On traite par l'acide chlorhydrique concentré de 4 à 5 grammes du minerai proposé ; on reçoit les gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre; on dose le soufre dans le précipité qui se produit : d'après le nombre obtenu pour le soufre, on calcule le sulfure d'antimoine du minerai.

Cette détermination est un peu incertaine, car on est obligé d'admettre que le sulfure d'antimoine, seul de tous les sulfures métalliques, a pu échapper partiellement à l'action oxydante du grillage.

3° *Dosage de l'acide sulfurique.* — On fait chauffer à 100 degrés, pendant vingt-quatre heures, 3 grammes du minerai porphyrisé dans une dissolution concentrée de carbonate de soude pur; on

Digitized by Google

lave la partie insoluble à l'eau bouillante. L'acide sulfurique se trouve en totalité dans les liqueurs alcalines.

On acidifie ces liqueurs par l'acide chlorhydrique; on étend de beaucoup d'eau; on laisse en repos pendant plusieurs jours; on sépare par décantation ou par filtration le dépôt qui se produit et qui contient de la silice, de l'acide antimonique, etc.; on verse du chlorure de barium dans la liqueur très-étendue; on lave et on purifie le sulfate de baryte avec les précautions que nous avons tant de fois indiquées. On pèse le sulfate de baryte après calcination. On calcule ensuite la proportion de l'acide sulfurique; mais il est impossible de reconnaître avec quels oxydes il est combiné.

4° *Evaluation du quartz et de la silice.* — On attaque 5 grammes du minerai par l'acide azotique; on évapore à sec; on traite le résidu par l'acide azotique concentré; on lave longtemps par décantations la partie insoluble, en employant de l'eau acidulée par l'acide azotique; on la fait passer sur un filtre; on achève le lavage avec de l'eau pure. On fait sécher à 100 degrés; on sépare la matière du papier; on brûle ce dernier seul. On calcine au rouge, dans une capsule de porcelaine, les cendres et la matière qui a été détachée du papier. On pèse après refroidissement; on obtient ainsi la somme des poids du quartz, de la silice et de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine.

Le nombre n'est pas très-exact, ainsi que nous l'avons dit précédemment, § 2.

Pendant la calcination, le quartz et la silice agissent partiellement sur l'oxyde d'antimoine; de plus, l'acide azotique ne sépare pas complétement les oxydes de l'acide antimonique. Ces deux causes principales d'erreur étant de sens contraire, on peut espérer une approximation presque suffisante en adoptant l'hypothèse que la matière calcinée est un mélange de quartz, de silice et du composé Sb^2O^4. L'antimoine étant déterminé dans une autre série d'opérations, on calcule le poids de ce composé Sb^2O^4, et on déduit par différence le quartz et la silice.

On attaque de nouveau 5 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique concentré; on fait chauffer vers 80 degrés, assez longtemps pour qu'on puisse espérer que les antimoniates sont complétement dissous; on lave la partie insoluble à l'eau bouillante; on la reçoit sur un filtre, et on la calcine au rouge. Cette

Digitized by Google

matière calcinée contient certainement la totalité du quartz ; elle renferme une faible partie de la silice des silicates ; elle peut contenir encore une certaine quantité d'antimoniates, car ces composés sont difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique. On la fait chauffer au rouge dans un courant d'hydrogène pur et sec ; on laisse refroidir dans l'hydrogène ; on traite ensuite la matière par l'eau régale très-chlorydrique.

Après avoir lavé et calciné la partie insoluble qui ne contient plus que le quartz avec un peu de silice, on la fait chauffer doucement dans une dissolution étendue de potasse ; on lave à l'eau bouillante ; on calcine, et on pèse enfin le quartz qui est resté seul indissous dans la liqueur alcaline. En comparant les poids obtenus dans les deux séries d'opérations pour le quartz et la silice et pour le quartz seul, on obtient par différence la proportion de silice.

Toutes les erreurs étant reportées sur la silice, on ne peut espérer pour elle qu'une approximation très-douteuse.

5° *Détermination de l'antimoine et de l'arsenic.* — On a pu se rendre compte dans la dernière série d'opérations de la difficulté plus ou moins grande qu'on éprouve à dissoudre complétement les antimoniates par l'acide chlorhydrique ; on sait donc si on peut arriver assez facilement à dissoudre tout l'antimoine en faisant agir l'acide chlorhydrique seul, ou s'il est difficile d'atteindre ce résultat. Nous admettrons que les antimoniates résistent partiellement à l'action de cet acide.

On attaque 3 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique concentré, en faisant chauffer à 40 ou à 50 degrés au plus ; on ajoute un peu d'acide tartrique et on étend d'eau. On lave par décantations la partie insoluble. Après l'avoir fait sécher et l'avoir calcinée, on la mélange avec trois parties de carbonate de soude ; on fait fondre le mélange dans un creuset de porcelaine.

Après refroidissement, on traite la matière par l'acide chlorhydrique concentré ; on ajoute un peu d'acide tartrique, et on étend d'eau. On laisse en repos pendant deux ou trois jours, afin que la silice indissoute puisse se déposer ; on la lave par décantations avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et par l'acide tartrique. On réunit les deux liqueurs acides qui contiennent alors la totalité de l'asenic, de l'antimoine et des oxydes ; elles renferment un peu de silice et de la soude.

On fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès, on

Digitized by Google

étend de beaucoup d'eau; on sature par l'ammoniaque les acides et l'hydrogène sulfuré ; on laisse le précipité se rassembler ; on le lave par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate; on acidifie très-faiblement les liqueurs par l'acide chlorhydrique, ce qui précipite les sulfures d'antimoine et d'arsenic, avec du soufre libre. Le précipité étant produit dans une liqueur qui contient une proportion considérable de chlorure de sodium, on doit le laver plusieurs fois par décantations, redissoudre les sulfures dans le sulfhydrate, et recommencer la précipitation et les lavages.

On reçoit les sulfures et le soufre sur un filtre pesé d'avance ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau ; on dose le soufre en opérant sur 1 gramme du précipité. On peut calculer. d'après ces nombres, le soufre contenu dans le précipité, et, par différence, la somme des poids de l'arsenic et de l'antimoine. L'arsenic étant toujours en quantité très-faible, on peut considérer le nombre obtenu comme représentant l'antimoine contenu dans le minerai grillé.

On cherche ensuite à évaluer l'arsenic : on traite une autre portion du précipité, de soufre et de sulfures, par l'acide chlorhydrique concentré. Après avoir bien lavé la partie insoluble, on l'attaque par l'eau régale ; on ajoute une quantité convenable de perchlorure de fer ; on sature les acides par l'ammoniaque ; on dissout le peroxyde de fer dans l'acide sulfurique, et on essaye la liqueur acide dans l'appareil de Marsh.

6° *Dosage des métaux étrangers.* — Dans les opérations dont nous venons de parler, les sulfures de fer, de zinc, de plomb et de cuivre, ont été séparés par le sulfhydrate des sulfures d'arsenic et d'antimoine ; ils sont accompagnés d'un peu de silice et même d'un peu de sulfate de chaux. On peut négliger la présence du sulfate de chaux, car ce composé a dû être dissous à peu près en totalité pendant les lavages très-prolongés auxquels les sulfures insolubles ont été soumis.

On traite les sulfures par l'acide chlorhydrique, en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique ; on étend d'eau et on filtre. La liqueur acide contient seulement les métaux, fer, zinc, plomb, cuivre : on la traite par l'hydrogène sulfuré ; le plomb, le cuivre et une partie du zinc sont précipités à l'état de sulfures ; le fer et une partie du zinc restent en dissolution.

Digitized by Google

On fait chauffer la liqueur pour expulser l'hydrogène sulfuré; on sépare le soufre indissous; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, et on le précipite par l'ammoniaque ; on néglige la faible quantité d'oxyde de zinc que le peroxyde de fer entraîne dans sa précipitation; on pèse l'oxyde de fer après calcination.

On traite les sulfures de zinc, de plomb et de cuivre par l'acide chlorhydrique, avec quelques gouttes d'acide azotique; on sépare le soufre ; on précipite le plomb par l'oxalate d'ammoniaque et l'ammoniaque. On réunit les deux liqueurs ammoniacales ; on fait l'évaluation du cuivre d'après la coloration de la liqueur ; on précipite les deux métaux par le sulfhydrate ; on pèse les deux sulfures calcinés, à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine taré. Pour les détails de ces dernières opérations, nous renvoyons nos lecteurs à l'analyse du sulfure d'antimoine, § 3.

7° *Évaluation de l'oxyde d'antimoine.* — On attaque 2 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique concentré, en faisant chauffer entre 50 et 60 degrés pendant vingt-quatre heures ; on étend d'une faible proportion d'eau ; on filtre, et on lave la partie insoluble avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. On ajoute à la liqueur acide une dissolution concentrée de chlorure double d'or et de sodium ; on pèse l'or qui est amené à l'état métallique ; on calcule, d'après son poids, la proportion de l'oxyde d'antimoine.

Le nombre ainsi obtenu est fort incertain. Les deux causes principales d'erreur sont les suivantes :

L'acide chlorhydrique ne dissout pas complétement l'oxyde d'antimoine ; la liqueur acide, sur laquelle on fait agir la dissolution de chlorure d'or, contient à l'état d'oxyde l'antimoine qui provient du sulfure contenu dans le minerai grillé. Ces deux causes d'erreur sont de sens contraire ; mais il est fort douteux qu'elles puissent se compenser.

8° *Dosage de la chaux.* — On attaque 5 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique : on n'a pas à craindre la perte des métaux résultant de l'entraînement de leurs composés par les vapeurs acides ; on peut faire chauffer assez fort et assez longtemps pour dissoudre entièrement la chaux.

On ajoute un peu d'acide tartrique ; on étend d'eau ; on fait

Digitized by Google

arriver de l'hydrogène sulfuré; on laisse le gaz en excès agir pendant un temps assez long, et se dégager ensuite lentement à la température ordinaire. L'antimoine, le plomb, le cuivre, sont précipités en totalité; l'arsenic et le zinc sont précipités, sinon en totalité, du moins en grande partie. La liqueur acide ne contient plus que la chaux, l'oxyde de fer, une quantité très-petite d'arsenic, de zinc et de silice.

Après avoir séparé et lavé le précipité, on fait arriver un peu d'hydrogène sulfuré dans les liqueurs acides, dont le volume est nécessairement considérable; on sature progressivement par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré. Le zinc et le fer sont précipités à l'état de sulfures, avec une partie de la silice; il ne reste en dissolution que la chaux et l'arsenic à l'état de sulfosel : on lave le précipité avec de l'eau chargée d'un peu de sulfhydrate.

Dans les liqueurs, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique; on chauffe pour expulser l'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le soufre et le sulfure d'arsenic; on précipite enfin la chaux par l'ammoniaque et par l'oxalate; on pèse la chaux à l'état caustique.

ANTIMOINE MÉTALLIQUE.

Les usines produisent le *régule* et l'*antimoine purifié :* ces deux produits contiennent à peu près les mêmes corps étrangers; la seule différence est que le régule renferme assez fréquemment des proportions notables de soufre, de fer, de zinc, de cuivre, de plomb, de potassium et de sodium, tandis que l'antimoine purifié renferme à peine des traces appréciables de la plupart de ces corps : l'arsenic se trouve à peu près dans la même proportion dans les deux produits.

L'examen, au laboratoire, doit être fait de la même manière pour le régule et pour l'antimoine purifié. Il nous suffira de considérer le régule : les explications que nous allons donner feront comprendre de quelle manière il convient de modifier les opérations pour l'examen de l'antimoine purifié.

Analyse du régule. — Le régule peut contenir : antimoine,

Digitized by Google

arsenic, plomb, zinc, fer, cuivre, métaux alcalins, soufre. L'analyse exige les opérations suivantes :

1° *Dosage du soufre.* — On attaque 5 grammes du régule par l'acide azotique concentré, en faisant chauffer à 100 degrés et en ajoutant de nouveau de l'acide, jusqu'à ce que l'antimoine métallique soit entièrement transformé en acide antimonique : le soufre se trouve alors en totalité à l'état d'acide sulfurique. On ajoute de l'acide chlorhydrique ; on fait chauffer à 100 degrés assez longtemps pour décomposer la majeure partie de l'acide azotique ; on met dans la liqueur acide environ 1 gramme d'acide tartrique ; on étend de beaucoup d'eau, et on laisse la partie insoluble se rassembler par un repos prolongé : on la lave par décantations avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

On verse du chlorure de barium dans la liqueur acide ; on lave et on purifie le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires : on le pèse après calcination. D'après son poids, on calcule la proportion de soufre du régule.

Les opérations sont longues et un peu délicates : on perd certainement un peu d'acide sulfurique pendant l'attaque par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique ; la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique peut retenir une petite quantité d'acide sulfurique. Les pertes sont certainement très-faibles, mais leur importance est grande relativement à la proportion de soufre que contient le régule. Les nombres qui sont obtenus pour le soufre dans les analyses de différents régules sont à peine comparables.

2° *Évaluation de l'arsenic et des métaux étrangers.* — On attaque 5 grammes du régule par l'eau régale très-chlorhydrique, en faisant chauffer à 40 degrés au plus : on étend d'un peu d'eau ; on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré ; on sature progressivement par l'ammoniaque les acides et l'hydrogène sulfuré. On attend que les sulfures insolubles soient nettement rassemblés ; on décante la liqueur, et on la remplace par du sulfhydrate un peu étendu. Les sulfures insolubles de fer, de plomb, de cuivre, de zinc, étant presque toujours en quantité très-faible, il n'est pas utile de prolonger les lavages.

On traite ces sulfures en suivant la marche que nous avons tracée précédemment (analyse des minerais grillés) ; on fait le dosage ou l'évaluation des métaux étrangers.

Digitized by Google

L'arsenic et l'antimoine sont en dissolution dans le sulfhydrate : on cherche seulement à évaluer la proportion de l'arsenic. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; on lave par décantations le précipité de soufre et de sulfures d'arsenic et d'antimoine ; on traite ce précipité par l'acide chlorhydrique un peu concentré, afin de dissoudre l'antimoine.

On lave longtemps, avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, le mélange de soufre et de sulfure d'arsenic ; on le traite par l'eau régale ; on étend d'eau ; on sépare le soufre indissous ; on ajoute du sulfate de magnésie ammoniacal et de l'ammoniaque. On observe s'il se produit un précipité appréciable d'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque : on pèse, s'il y a lieu, l'arséniate de magnésie.

Lorsque le précipité est trop faible, et dans le cas où il ne se produit pas de précipité d'arséniate double de magnésie ammoniacal, il convient de recommencer l'attaque du régule par l'eau régale, en opérant seulement sur 1 gramme. On sépare encore le fer, le zinc, le plomb et le cuivre par le sulfhydrate d'ammoniaque : on précipite les sulfures d'arsenic et d'antimoine en décomposant le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; on dissout l'antimoine en traitant les sulfures par l'acide chlorhydrique un peu concentré.

Après avoir lavé longtemps la partie insoluble, soufre et sulfure d'arsenic, avec de l'acide chlorhydrique faible, on cherche à constater la présence de l'arsenic dans cette matière, en se servant de l'appareil de Marsh. On peut même évaluer assez exactement la proportion de l'arsenic d'après l'intensité des taches ; mais il faut, avant de faire cette évaluation, constater que les taches ne renferment pas d'antimoine. Il est, en effet, très-difficile d'enlever au soufre et au sulfure d'arsenic la totalité du chlorure d'antimoine dont ils sont imprégnés.

3° *Dosage des métaux alcalins.*—La recherche des métaux alcalins doit être faite sur un poids un peu fort de régule, sur 8 et même sur 10 grammes. On attaque le régule par l'acide azotique ; on évapore à sec ; on fait chauffer le résidu à une température voisine de 100 degrés pendant vingt-quatre heures ; on traite ensuite le résidu desséché par l'acide azotique étendu ; on lave par décantations l'acide antimonique insoluble.

La liqueur azotique renferme les alcalis avec une petite quan-

Digitized by Google

tité d'oxydes de fer, de zinc, de plomb, de cuivre et d'acide arsenique. On évapore cette liqueur à siccité; on traite le résidu par l'acide oxalique ; on recommence l'évaporation à sec, et de nouveau le traitement par l'acide oxalique et l'évaporation à sec. L'acide azotique est alors entièrement expulsé; on chauffe le résidu au rouge sombre, sous le moufle, afin de décomposer les oxalates ; on traite par l'eau la matière calcinée.

Les oxydes de fer, de zinc, de cuivre et de plomb restent insolubles et retiennent la majeure partie de l'acide arsénique. On peut admettre que la dissolution dans l'eau contient seulement les alcalis à l'état de carbonates. On évapore cette dissolution en terminant l'évaporation dans une capsule de platine tarée; on chauffe le résidu jusqu'au rouge: on pèse la capsule après refroidissement.

L'augmentation de poids de la capsule donne le poids des carbonates alcalins. On traite les carbonates, d'abord par l'eau, ensuite par l'acide chlorhydrique, on précipite la potasse par le chlorure de platine et par l'alcool. D'après les poids des carbonates et du chlorure double de platine et de potassium, on calcule les proportions des deux métaux alcalins.

Ce procédé de séparation des alcalis de l'acide antimonique et des oxydes métalliques n'est pas très-rigoureux, mais il permet d'obtenir pour les métaux alcalins des nombres aussi approchés que ceux auxquels on arriverait par des méthodes de séparation plus exactes.

En effet, la séparation des métaux alcalins ne peut être obtenue suffisamment nette que par la précipitation des autres métaux à l'état de sulfures, en opérant dans une liqueur chlorhydrique. On est alors obligé d'évaporer à siccité une liqueur chlorhydrique d'un volume considérable, renfermant une quantité très-grande de sel ammoniac. On perd certainement une forte proportion des chlorures alcalins dans l'évaporation à sec de la liqueur et dans la calcination du résidu.

Les opérations que nous venons de décrire étant terminées, on calcule l'antimoine par différence. On n'arriverait certainement pas à un résultat plus exact en cherchant à faire l'évaluation ou le dosage de ce métal.

Digitized by Google

FUMÉES.

Les fumées recueillies dans les chambres de condensation proviennent du grillage et de la fusion du minerai grillé ; leur composition est assez complexe, et leur analyse présenterait des difficultés analogues à celles que nous avons signalées pour l'examen des minerais grillés.

Heureusement, il n'est jamais utile d'analyser complétement les fumées ; on doit seulement déterminer leur teneur, constater approximativement les proportions d'arsenic qu'elles contiennent, et reconnaître si elles renferment des quantités notables d'oxyde de zinc et d'oxyde de plomb. Nous indiquerons très-brièvement la série des opérations.

On attaque 3 grammes de fumées par l'acide chlorhydrique concentré, en faisant chauffer très-modérément, à 40 degrés au plus. La matière se dissout ordinairement en totalité lorsqu'on laisse l'acide agir pendant vingt-quatre heures. Lorsqu'une partie des antimoniates contenus dans les fumées résiste à l'action de l'acide, on doit faire fondre la partie indissoute avec du carbonate de soude, et traiter la matière fondue par l'acide chlorhydrique. On introduit ainsi des sels alcalins qui ne modifient pas la marche de l'analyse, mais qui rendent les lavages beaucoup plus longs.

Nous admettrons, pour simplifier, que les fumées proposées sont entièrement dissoutes par l'acide chlorhydrique.

On fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide ; on étend progressivement d'eau ; on sature peu à peu par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré ; on lave les sulfures insolubles avec de l'eau contenant du sulfhydrate.

Dans les sulfures insolubles, on doit chercher principalement le plomb et le zinc, car les fumées ne contiennent pas ordinairement des quantités appréciables de fer et de cuivre. On dissout les métaux en traitant les sulfures par l'eau régale, contenant seulement quelques gouttes d'acide azotique ; on sépare le soufre non dissous ; on précipite le plomb par l'oxalate d'ammoniaque et l'ammoniaque ; on pèse le plomb à l'état d'oxyde. On précipite ensuite le zinc à l'état de sulfure et on le pèse à l'état d'oxyde.

Dans la dissolution des sulfures d'arsenic et d'antimoine dans

Digitized by Google

le sulfhydrate, on verse de l'acide chlorhydrique étendu, en quantité presque strictement suffisante pour décomposer le sulfhydrate; on lave longtemps par décantations le précipité de soufre et de sulfures d'arsenic et d'antimoine. On le reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau.

On dose le soufre en opérant sur un gramme de précipité. On obtient ainsi les nombres qui sont nécessaires pour qu'on puisse calculer l'antimoine et l'arsenic ensemble.

On traite une autre portion du précipité par l'acide chlorhydrique un peu concentré, afin de dissoudre l'antimoine ; après avoir bien lavé le soufre libre et le sulfure d'arsenic, on attaque ce mélange par l'eau régale ; on cherche à constater et à évaluer l'arsenic en se servant de l'appareil de Marsh.

SCORIES.

Le traitement métallurgique produit deux espèces de scories : celles de la fonte du minerai grillé, et celles de l'affinage du régule. Leur composition est variable et toujours très-complexe ; on doit seulement déterminer leur teneur en antimoine.

On traite 5 grammes de scorie par l'acide chlorhydrique un peu concentré ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, et on étend progressivement d'eau. L'antimoine est entièrement précipité à l'état de sulfure, mais ce composé peut être mélangé de silice et de divers sulfures métalliques ; il est imprégné de chlorures alcalins.

On le lave à plusieurs reprises par décantation ; on dissout ensuite le sulfure d'antimoine dans le sulfhydrate d'ammoniaque ; on lave la partie insoluble par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate. On décompose ensuite le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique ; on lave longtemps le précipité de soufre et de sulfure d'antimoine ; on procède enfin au dosage ou à l'évaluation de l'antimoine dans ce précipité, en suivant les méthodes que nous avons précédemment décrites.

KERMÈS ET SOUFRE DORÉ.

On prépare ces deux produits pharmaceutiques tantôt par voie sèche, tantôt par voie humide.

Digitized by Google

Le *kermès* est d'un rouge orangé ; il ressemble beaucoup au précipité que produit l'hydrogène sulfuré dans une dissolution chlorhydrique d'oxyde d'antimoine : il contient le sulfure d'antimoine Sb^2S^3 mélangé avec une proportion très-variable d'oxyde d'antimoine et d'alcali.

Le *soufre doré* est d'un jaune orangé ; lorsqu'il a été bien lavé il ne renferme que du soufre et du persulfure d'antimoine ; mais ordinairement il est imprégné d'une faible proportion de sels alcalins. On se rend aisément compte de la composition de ces deux produits en se reportant au mode de préparation.

Préparation par voie sèche.—On mélange d'une manière intime 2 1/2 parties de sulfure d'antimoine porphyrisé, avec 1 partie de carbonate de potasse. On fait fondre le mélange dans un creuset de terre ; après refroidissement, on traite la matière fondue par l'eau bouillante. Il se forme par refroidissement un précipité d'un rouge orangé ; on le sépare et on le lave par décantations ; on le fait sécher ; ce produit est le *kermès*.

Dans les premières liqueurs décantées, on verse progressivement un acide non oxydant : chaque addition d'acide produit un précipité dont la couleur varie du rouge orangé au jaune orangé. On fractionne les précipités ; on lave par décantations les diverses parties, on les fait sécher. Les premières parties du précipité ont une couleur bien plus foncée que les dernières ; on les vend comme *kermès* ; les dernières parties sont vendues sous le nom de *soufre doré*.

Réactions. — Par la fusion du mélange de sulfure d'antimoine et de carbonate de potasse, il se forme deux composés différents : un sulfure double d'antimoine et de potassium, une combinaison d'oxyde d'antimoine et de potasse. Le carbonate alcalin est entièrement décomposé lorsque le mélange des matières est très-intime et lorsque la fusion est conduite avec les soins convenables.

En traitant par l'eau bouillante, on dissout : la petite quantité de carbonate alcalin qui a pu échapper aux réactions ; le sulfure double ; le composé d'oxyde d'antimoine et de potasse. On laisse indissoute la partie du sulfure métallique qui a pu échapper à l'action du carbonate alcalin. On sépare cette partie indissoute.

Digitized by Google

Par le refroidissement de la liqueur, le sulfure double dissous dans l'eau bouillante se décompose en laissant déposer une partie du sulfure d'antimoine ; le composé d'oxyde étant plus soluble à chaud qu'à froid se dépose en partie. Le précipité est donc un mélange de sulfure d'antimoine (Sb^2S^3) et du composé d'oxyde d'antimoine et de potasse ; il est imprégné de tous les composés salins que renferme la liqueur.

Les lavages prolongés auxquels on le soumet lui enlèvent en grande partie, mais très-rarement d'une manière complète, la combinaison d'oxyde d'antimoine et de potasse et les sels solubles dont il est imprégné au moment de sa formation. Le kermès obtenu par refroidissement est donc composé principalement de sulfure d'antimoine ; il contient presque toujours une quantité notable d'oxyde d'antimoine et de potasse, et une petite quantité de sulfure alcalin combiné avec le sulfure d'antimoine.

Le kermès contient rarement une proportion notable d'arsenic, alors même que le sulfure employé à la préparation renferme de l'arsenic ; les composés formés par ce métalloïde sont plus solubles à froid que ceux de l'antimoine, et restent presqu'en totalité dans la dissolution.

Pendant le refroidissement de la dissolution dans l'eau, et pendant les lavages du précipité, l'oxygène de l'air agit sur le sulfure alcalin ; une partie du potassium passe à l'état de potasse, et le soufre se combine avec le sulfure d'antimoine. La dissolution contient une proportion variable de persulfure d'antimoine au moment où on la traite par l'acide. La proportion du persulfure dépend entièrement de la durée de l'exposition de la liqueur au contact de l'air. Par l'action de l'acide, ajouté très-progressivement, le sulfure alcalin est décomposé avec production d'hydrogène sulfuré. Le gaz agit sur l'oxyde d'antimoine [1], et produit du sulfure d'antimoine, Sb^2S^3.

La dissolution renfermant les combinaisons des deux sulfures acides de l'antimoine avec le sulfure alcalin, l'acide décompose d'abord le sulfosel dont l'acide est le moins énergique, c'est-à-dire celui qui contient le protosulfure d'antimoine. Le premier précipité produit par l'addition d'un acide doit contenir principalement le protosulfure.

[1] On doit admettre que la potasse combinée avec l'oxyde d'antimoine est saturée par l'acide chlorhydrique en même temps que le sulfure alcalin est décomposé.

Digitized by Google

On obtient donc d'abord du *kermès;* ce produit, convenablement lavé, ne contient que du protosulfure d'antimoine, retenant par adhérence une très-faible proportion de sulfo-antimoniate, et du sel alcalin formé par l'acide employé; il ne renferme pas de combinaison d'oxyde d'antimoine et d'alcali; et c'est par là principalement qu'il diffère du premier kermès, obtenu par le refroidissement de la dissolution dans l'eau.

A mesure que l'acide est ajouté en quantité plus grande, la décomposition du sulfure alcalin produit de l'hydrogène sulfuré qui se dégage, car la décomposition de l'antimonite alcalin est promptement achevée; il ne se forme plus de protosulfure d'antimoine; la décomposition des sulfures donne une proportion plus grande de persulfure d'antimoine libre. Les précipités successivement obtenus doivent donc contenir de moins en moins de protosulfure d'antimoine; les derniers précipités renferment seulement du persulfure, imprégné du sel alcalin formé par l'acide.

Dans ces réactions l'arsenic se comporte à très-peu près comme l'antimoine. Lors donc qu'on a employé du minerai contenant de l'arsenic, les divers produits qu'on obtient en faisant agir un acide non oxydant doivent tous renfermer un peu d'arsenic à l'état de sulfure.

Préparation par voie humide. — On fait chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition le sulfure d'antimoine porphyrisé dans une dissolution concentrée de carbonate de potasse ou de soude; on emploie de 10 à 15 parties de carbonate alcalin pour 1 partie de sulfure métallique.

Dès que le sulfure paraît être à peu près complétement attaqué, on filtre la liqueur, et on laisse refroidir. Il se dépose par refroidissement du *kermès* d'un rouge un peu moins vif que dans la préparation par voie sèche; il exige des lavages plus prolongés.

La liqueur filtrée est exposée à l'air pendant un temps plus ou moins long, et traitée ensuite progressivement par un acide non oxydant. On fractionne le précipité; les premières parties sont d'un rouge assez foncé, et peuvent être vendues comme *kermès;* les dernières parties sont d'un jaune orangé de plus en plus pâle, et sont livrées au commerce sous le nom de *soufre doré.*

Digitized by Google

Réactions.—Les réactions sont analogues à celles que nous avons indiquées pour la préparation par voie sèche. Par l'ébullition prolongée en présence du carbonate alcalin en excès, le sulfure d'antimoine est à peu près entièrement décomposé, avec formation de sulfure double d'antimoine et de potassium ou de sodium, et d'une combinaison de l'oxyde d'antimoine avec l'alcali. Ces composés sont tous les deux bien plus solubles à chaud qu'à froid dans une dissolution de carbonate alcalin.

Il se forme par refroidissement un précipité complexe, qui renferme principalement du protosulfure d'antimoine, mais qui contient en outre une proportion un peu variable de la combinaison de l'oxyde d'antimoine avec l'alcali. Le précipité est imprégné de tous les sels solubles à froid qui restent dans la dissolution concentrée, c'est-à-dire du sulfure double, de la combinaison de l'oxyde d'antimoine avec l'alcali, et du carbonate alcalin.

Les lavages sont très-rarement assez prolongés pour enlever au précipité la totalité des sels solubles, en sorte que le kermès contient ordinairement une proportion très-appréciable de carbonate alcalin, d'oxyde d'antimoine et d'alcali combinés, et même du sulfo-antimonite. Ce kermès renferme, en outre, un peu d'arsenic, lorsque le minerai employé est arsenical.

Par suite de l'exposition plus ou moins prolongée au contact de l'air de la liqueur filtrée, le sulfure alcalin est progressivement décomposé, avec production de persulfure d'antimoine. En ajoutant peu à peu l'acide non oxydant dans cette liqueur, on produit des précipités dont la composition varie pour ainsi dire d'une manière continue; les premiers contiennent presqu'exclusivement du protosulfure d'antimoine, les derniers ne renferment que du persulfure. Ils ne contiennent pas d'oxyde d'antimoine, mais ils sont imprégnés des sels contenus en dissolution, et ces sels ne leur sont pas complétement enlevés par les lavages. Le kermès obtenu par l'action de l'acide contient encore un peu de carbonate alcalin, tandis que le soufre doré ne renferme que le sel alcalin formé par l'acide employé.

Lorsqu'on s'est servi d'un minerai arsénical, les deux derniers produits contiennent un peu d'arsenic à l'état de sulfure ; l'arsenic se trouve en plus forte proportion dans le soufre doré.

Analyse.— Nous prendrons pour exemple l'analyse du kermès

Digitized by Google

préparé par voie humide, obtenu par refroidissement, lavé sans précautions spéciales, et contenant : du protosulfure d'antimoine; une petite quantité d'oxyde d'antimoine combiné avec l'alcali; un peu de sulfure double; une proportion notable du carbonate alcalin; une très-faible quantité d'arsenic à l'état de sulfure ou d'arsénite.

Le kermès contient ordinairement de l'eau hygrométrique, qu'on peut lui enlever par une dessiccation prolongée ; nous admettrons que le produit pharmaceutique a été parfaitement desséché. L'analyse exige plusieurs séries d'opérations.

1° *Dosage de l'acide carbonique.* — On traite 10 grammes de la matière par l'acide azotique ; on fait passer les gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; on pèse le carbonate de baryte ; d'après son poids on calcule l'acide carbonique, et la proportion du carbonate alcalin.

Ce calcul ne peut être fait que dans le cas où les opérations suivantes démontrent que le kermès ne renferme qu'un seul alcali ; lorsque le produit proposé renferme de la potasse et de la soude, ce qui arrive très-rarement, le dosage de l'acide carbonique ne permet pas de calculer la proportion des carbonates alcalins ; on ne doit alors porter au tableau de l'analyse que le nombre obtenu pour l'acide carbonique.

2° *Détermination du soufre.* — On traite 2 grammes de kermès par une dissolution concentrée de potasse pure; on fait chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures ; on fait arriver du chlore : la liqueur alcaline contient alors le soufre à l'état d'acide sulfurique. On acidifie progressivement par l'acide chlorhydrique ; on chauffe doucement pour chasser le chlore, on ajoute un peu d'acide tartrique, et on étend de beaucoup d'eau.

On procède ensuite à la précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de barium, et à la pesée du sulfate de baryte. D'après le poids du sulfate on calcule la proportion du soufre.

3° *Evaluation de l'oxyde d'antimoine.* — On traite 10 grammes de kermès par une dissolution un peu concentrée de bitartrate de potasse, en faisant chauffer entre 50 et 60 degrés pendant vingt-quatre heures.

On admet que l'oxyde d'antimoine se dissout en totalité, tandis que le sulfure reste assez nettement insoluble. On lave par décantations la partie non dissoute, on dose l'antimoine qui a passé dans la dissolution.

Digitized by Google

On acidule légèrement la liqueur par l'acide chlorhydrique; on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré. L'antimoine est entièrement précipité à l'état de sulfure. On lave longtemps le précipité par décantations, et on détermine l'antimoine par l'un des procédés que nous avons décrits, § 2.

D'après le nombre obtenu pour l'antimoine on calcule la proportion d'oxyde que renferme le kermès. On n'arrive ainsi qu'à une approximation douteuse; la principale cause d'incertitude est le défaut de netteté dans la séparation du sulfure et de l'oxyde d'antimoine par le bitartrate de potasse. On ne peut pas être certain que ce réactif soit sans action sur le sulfure, et qu'il dissolve entièrement l'oxyde.

Du reste, on ne connaît aucun procédé moins incertain de séparation, et on peut admettre que les nombres obtenus dans les analyses de différents échantillons de kermès sont comparables, bien qu'il ne présentent pas une exactitude suffisante dans chaque analyse séparée.

4° *Evaluation de l'arsenic, de l'antimoine et des alcalis.* — On traite 3 grammes du kermès par l'acide chlorhydrique un peu concentré; on fait arriver de l'hydrogène sufuré; on étend progressivement d'eau. On bouche la fiole et on laisse le gaz agir pendant un jour ou deux. On laisse ensuite l'hydrogène sulfuré en excès se dégager lentement à la température ordinaire. On peut admettre que l'arsenic et l'antimoine sont entièrement précipités à l'état de sulfures. Il ne reste en dissolution que les chlorures alcalins.

On lave le précipité par décantations, on le reçoit sur un filtre pesé; on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau. Sur une partie du précipité on dose le soufre, sur une autre partie on évalue l'arsenic : on calcule ensuite l'antimoine par différence.

Les alcalis sont seuls contenus dans la liqueur chlorhydrique; on évapore très-lentement à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule de platine exactement tarée. On fait chauffer un peu au-dessus du rouge sombre, on pèse les chlorures alcalins dans la capsule. On les dissout ensuite dans très-peu d'eau; on acidifie faiblement par l'acide chlorhydrique; on ajoute du chlorure de platine et de l'alcool. On pèse le chlorure double de platine et de potassium, et, d'après son poids, on calcule la potasse. La soude

Digitized by Google

est ensuite calculée d'après les poids des chlorures alcalins et du chlorure double.

Lorsque le nombre obtenu pour la soude est faible, il ne faut pas négliger la vérification dont nous avons parlé dans notre second volume; on pèse le chlorure de sodium; le poids obtenu est certainement trop faible, mais cette pesée met hors de doute la présence de la soude, et elle permet de reconnaître si des erreurs trop grandes n'ont pas été faites dans la détermination des alcalis.

Discussion. — Les résultats de l'analyse étant obtenus, il est utile de les discuter, et de chercher à distinguer les composés que peut contenir le kermès. L'analyse indique presque toujours que la soude est en proportion très-faible, et presque négligeable. Dans ce cas, on calcule la proportion de potasse qui est combinée avec l'acide carbonique, on recompose avec une approximation suffisante le carbonate alcalin dont le kermès est imprégné.

Du poids total de l'antimoine on retranche la partie qui répond à l'oxyde d'antimoine; on obtient ainsi la proportion d'antimoine qui se trouve à l'état de sulfure; on calcule le soufre correspondant, en admettant que l'antimoine est seulement à l'état de protosulfure. On retranche ce poids de soufre de celui qui a été donné par l'analyse, et on obtient le poids de soufre qui est combiné au potassium; on peut donc évaluer la proportion du sulfure alcalin, et obtenir enfin l'alcali qui doit être combiné avec l'oxyde d'antimoine.

Les divers dosages n'étant pas très-rigoureux, on ne peut obtenir par ces calculs que des approximations souvent douteuses. Ces calculs ne permettent pas de reconnaître quelle fraction du sulfure d'antimoine est libre, et quelle fraction est combinée avec le sulfure alcalin.

§ 5. — Essais par voie sèche.

On emploie très-rarement la voie sèche pour déterminer la teneur des minerais et des matières antimoniales. L'antimoine, l'oxyde, le sulfure sont trop volatils pour qu'on puisse éviter dans les essais des pertes considérables. Nous n'insisterons que très-

Digitized by Google

peu sur ce sujet ; nous indiquerons seulement de quelle manière il faut procéder dans le cas d'un minerai sulfuré grillé, et dans le cas du minerai brut.

Minerai grillé. — On mélange aussi intimement que possible 10 grammes du minerai avec 30 grammes de flux noir, ou bien avec 10 grammes de crème de tartre, 10 grammes de carbonate de soude, et 1gr,50 de charbon pulvérisé. On place le mélange dans un creuset de terre, on le recouvre d'un peu de carbonate de soude ; on chauffe lentement jusqu'à fusion parfaite ; on retire le creuset du feu dès qu'on n'aperçoit plus de dégagement de gaz. Après refroidissement, on casse le creuset avec précautions. On trouve sous la scorie alcaline un culot d'antimoine métallique, dont le poids donne approximativement la teneur du minerai proposé.

Dans cette opération, on obtient assez facilement la réduction complète des combinaisons oxydées de l'antimoine. La cause principale de perte est la volatilisation partielle du métal. La perte à l'essai dépend donc principalement de la conduite du feu ; elle est rarement inférieure à 10 pour 100 du métal contenu dans le minerai : elle s'élève parfois à 15 et même à 20 pour 100.

On obtient les résultats les moins défavorables en chauffant d'abord pendant dix minutes environ au rouge sombre, c'est-à-dire à une température assez basse pour que les matières contenues dans le creuset commencent à peine à s'agglomérer, et en chauffant ensuite au rouge pendant cinq ou six minutes, ce qui suffit pour que les matières deviennent parfaitement fluides, et pour que toutes les grenailles métalliques puissent se séparer de la scorie alcaline, et tomber au fond du creuset.

Lorsqu'on opère ainsi, l'oxyde d'antimoine et l'acide antimonique sont entièrement réduits dans la première période, alors que les matières sont portées seulement au rouge sombre ; dans la seconde période, quand on chauffe au rouge, il n'y a plus de dégagement notable de gaz : la scorie acquiert très-promptement la fluidité et la tranquillité nécessaires au rassemblement du métal. Ce sont évidemment les conditions les plus favorables, celles dans lesquelles le creuset est porté à une température élevée pendant le minimum de temps.

Digitized by Google

Lorsqu'on chauffe un peu trop rapidement au rouge, il y a toujours un boursouflement appréciable, et le creuset reste pendant un temps plus long exposé à une température élevée; la perte d'antimoine par volatilisation est beaucoup plus forte.

Minerai sulfuré. — Pour l'essai d'un minerai sulfuré, on fait agir à la fois sur le sulfure d'antimoine le carbonate de soude, le charbon et le fer métallique. Le carbonate de soude, employé seul, produit deux composés : le sulfure double d'antimoine et de sodium, et l'antimonite de soude. Lorsqu'on fait agir le charbon en même temps que le carbonate alcalin, il ne se forme plus que du sulfure double, une partie de l'antimoine se sépare à l'état métallique. Lorsqu'on ajoute du fer au mélange de charbon et de carbonate alcalin, le fer s'empare du soufre du sulfure d'antimoine, tout l'antimoine est amené à l'état métallique; on obtient une scorie qui renferme du carbonate de soude, du sulfure de sodium et du sulfure de fer. Les gangues terreuses qui accompagnent le sulfure d'antimoine sont scorifiées par le carbonate de soude en excès.

L'essai doit être conduit de la manière suivante :

On mélange intimement 10 grammes de minerai porphyrisé avec 10 grammes de flux noir, ou bien avec 10 grammes de carbonate de soude et 1 gramme de charbon, et avec 4 grammes de fer en limaille très-fine. On place le mélange dans un creuset de terre; on chauffe pendant dix minutes un peu au-dessus du rouge sombre, à un degré de chaleur tel que les matières contenues dans le creuset soient en fusion pâteuse.

On chauffe ensuite au rouge presque vif pendant cinq minutes, et on retire le creuset du feu. On le casse avec précautions lorsqu'il est tout à fait froid; on pèse le culot d'antimoine qui est rassemblé sous la scorie.

En opérant ainsi, on cherche à produire à la plus basse température les réactions du carbonate alcalin, du charbon et du fer, et à ne chauffer au rouge que pendant le temps strictement nécessaire à la fusion parfaite de la scorie. Malgré ces précautions, la perte d'antimoine par volatilisation est considérable; elle est toujours plus forte que celle qui a lieu dans l'essai des minerais grillés. La perte est d'au moins 12 pour 100 de l'antimoine con-

Digitized by Google

tenu dans le minerai ; elle est souvent de 20 et 25 pour 100 du métal.

Les chiffres que nous avons cités pour les pertes qui sont faites dans les essais par la voie sèche démontrent la nécessité de recourir à la voie humide toutes les fois qu'il est nécessaire de déterminer la teneur d'un minerai ou d'un produit d'art.

Digitized by Google

CHAPITRE XVII.

ÉTAIN. $Su = 735,29$.

L'étain livré au commerce est fréquemment d'une pureté presque parfaite. Il est blanc; son éclat métallique est très-brillant et se ternit lentement au contact de l'air humide. Il a une saveur et une odeur très-caractérisées. Il est ductile, malléable, assez tenace, mou et dépourvu de toute élasticité. Lorsqu'on plie un barreau d'étain, il fait entendre un craquement particulier, désigné sous le nom de *cri de l'étain*. Sa densité varie de 7,285 à 7,293. L'étain entre en fusion un peu au-dessus de 220 degrés; il n'est pas notablement volatil. Il est insoluble dans l'eau, et ne s'altère qu'à la longue dans l'eau aérée : il ne décompose l'eau qu'à une température plus élevée que le rouge sombre.

L'acide azotique très-concentré est presque sans action sur l'étain à froid; à l'aide de la chaleur, l'action est extrêmement vive et le métal est entièrement transformé en bioxyde. L'acide un peu étendu agit beaucoup plus facilement, et donne naissance à des produits divers, variables avec le degré de concentration de l'acide et avec la température.

Lorsqu'on opère à froid avec de l'acide très-étendu d'eau, le métal se dissout lentement; la liqueur acide contient de l'azotate de protoxyde d'étain et de l'azotate d'ammoniaque.

Avec l'acide un peu concentré, agissant à la température de 40 à 50 degrés, il se produit encore un peu d'azotate d'ammoniaque, mais il ne se forme que très-peu d'azotate de protoxyde; la majeure partie, ou même la totalité de l'étain passe à l'état de bioxyde hydraté, à peine soluble dans un très-grand excès d'acide azotique.

En attaquant l'étain par l'acide azotique étendu, en évaporant jusqu'à siccité, on obtient certainement la totalité de l'étain à l'état de bioxyde, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique.

L'eau régale, même très-étendue d'eau, agit très-énergiquement sur l'étain, et le dissout entièrement toutes les fois que la proportion de l'acide chlorhydrique est un peu forte. La dissolu-

Digitized by Google

tion est stable ; on peut la faire chauffer pendant quelque temps à l'ébullition sans qu'elle se trouble, mais les vapeurs acides entraînent une certaine quantité d'étain.

Cette dissolution se trouble, et laisse déposer de l'oxyde d'étain lorsqu'on l'étend de beaucoup d'eau. Cet effet est produit très-facilement lorsqu'on a dissous le métal dans l'eau régale contenant beaucoup d'acide azotique ; il faut une quantité d'eau bien plus grande pour faire apparaître le précipité d'oxyde d'étain lorsqu'on a employé de l'eau régale très-chlorhydrique. Dans tous les cas, la dissolution reste claire quand on a mis, avant l'addition d'eau, une petite quantité d'acide tartrique.

L'acide acétique et plusieurs matières organiques ont, peut-être à un degré moins marqué que l'acide tartrique, la propriété d'empêcher la dissolution régale de l'étain de se troubler quand on l'étend de beaucoup d'eau.

L'acide sulfurique étendu est presque sans action sur l'étain à la température ordinaire : il l'attaque et le dissout lentement à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'hydrogène. L'acide sulfurique concentré n'est pas décomposé par l'étain à froid : à la température de 100 degrés, l'action est très-vive ; l'acide et l'eau sont décomposés avec dégagement d'hydrogène, d'acide sulfureux et d'hydrogène sulfuré; ces deux gaz agissent l'un sur l'autre, et il en résulte un dépôt de soufre. L'étain est dissous à l'état de protoxyde ou de bioxyde, suivant l'excès d'acide employé, suivant son degré de concentration.

L'acide sulfureux, en présence de l'eau, dissout très-lentement l'étain.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain, même à froid, avec dégagement d'hydrogène. Le même acide, très-étendu d'eau, agit très-lentement à la température ordinaire; mais, à l'aide de la chaleur, il dissout assez promptement le métal. La dissolution est très-stable; on peut l'étendre d'eau et la porter à l'ébullition sans qu'elle se trouble. Lorsqu'on l'abandonne pendant un certain temps au contact de l'air, elle se trouve contenir une partie de l'étain à l'état de bioxyde; elle se trouble alors par addition d'eau.

Lorsqu'on fait chauffer à ébullition l'étain très-divisé dans une dissolution concentrée de potasse ou de soude, il y a dégagement lent d'hydrogène, et formation de stannate alcalin.

Digitized by Google

L'étain est attaqué et partiellement dissous lorsqu'on le fait chauffer à 100 degrés dans des dissolutions concentrées de plusieurs sels neutres, notamment des chlorures alcalins, et même de sel ammoniac.

L'étain s'oxyde assez rapidement quand on le chauffe au contact de l'air; mais il est difficile d'obtenir ainsi sa transformation complète en bioxyde, même en faisant chauffer longtemps sous le moufle le mélange d'oxydes qui est d'abord obtenu. Etain et oxygène.

Les deux composés les plus importants de l'étain et de l'oxygène sont le protoxyde SnO et le bioxyde SnO^2. On a démontré l'existence du sesquioxyde Sn^2O^3; il existe même dans la nature en cristaux assez bien définis. On produit quelquefois dans les opérations analytiques[1] le composé Sn^3O^4, qui répond à l'oxyde magnétique de fer.

Tous ces oxydes sont réduits avec facilité par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, par les hydrogènes carbonés, par le charbon. La réduction du protoxyde et du bioxyde combinés avec la silice est très-difficile. Elle ne peut être produite que par le charbon ou par le fer métallique, à une température très-élevée.

Les oxydes d'étain, lorsqu'ils sont isolés, sont réduits plus facilement que l'oxyde de fer, soit par les gaz, soit par le charbon; mais dans les scories qui contiennent en même temps de l'oxyde d'étain et de l'oxyde de fer, il est impossible de réduire entièrement l'oxyde d'étain par le charbon sans ramener en même temps la totalité du fer à l'état métallique.

L'étain se combine directement avec le soufre à l'aide de la chaleur. On connaît trois sulfures, dont les compositions sont représentées par les formules SnS, Sn^2S^3, SnS^2. Le protosulfure et le bisulfure se présentent assez fréquemment dans les analyses, et nous devons insister un peu longuement sur leurs propriétés principales. Etain et soufre.

Protosulfure. SnS.—Le protosulfure chauffé au rouge, à l'abri du contact de l'air, se présente avec une texture cristalline et l'éclat presque métallique : il est d'un gris foncé, presque noir.

Il est fusible au-dessus du rouge sombre, et il est notablement volatil; il perd plusieurs centièmes de son poids par volatilisation lorsqu'on le maintient au rouge vif dans un creuset fermé pen-

[1] En faisant agir la vapeur d'eau sur le sulfure d'étain chauffé au rouge sombre.

Digitized by Google

dant un temps assez court, pendant dix ou quinze minutes. Il se volatilise avec beaucoup plus de facilité dans un courant gazeux.

Chauffé au contact de l'air, il s'oxyde avec rapidité ; les produits sont variables avec les conditions dans lesquelles on effectue le grillage.

Lorsqu'on fait chauffer le sulfure dans un creuset presque fermé, on obtient du bioxyde d'étain et de l'acide sulfureux. Si, au contraire, le grillage est fait sous le moufle, dans une capsule ouverte, le soufre se dégage en partie à l'état d'acide sulfureux ; une partie se transforme en acide sulfurique, qui reste combiné avec le bioxyde d'étain ; on ne débarrasse pas l'oxyde de l'acide sulfurique en faisant ensuite chauffer très-fortement et très-longtemps.

Le sulfure d'étain est insoluble dans l'eau ; il est complétement décomposé par la vapeur d'eau, au rouge sombre, avec formation d'oxyde d'étain : il se dégage de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré.

L'acide chlorhydrique étendu est, à froid, presque sans action sur le sulfure d'étain ; il le décompose lentement à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'acide chlorhydrique un peu concentré attaque le sulfure, lentement à froid, très-rapidement à la température de 100 degrés.

L'acide azotique étendu n'agit facilement sur le sulfure d'étain qu'à l'aide de la chaleur ; il sépare à l'état libre la majeure partie du soufre, et dissout le métal. L'acide azotique concentré attaque très-énergiquement le sulfure, surtout lorsqu'on fait chauffer à 40 ou 50 degrés : l'étain est transformé en bioxyde, qui reste indissous : le soufre passe en partie à l'état d'acide sulfurique.

L'eau régale chlorhydrique dissout rapidement l'étain du sulfure, en séparant à l'état libre la majeure partie du soufre. On ne parvient à transformer tout le soufre en acide sulfurique qu'en faisant agir l'eau régale un peu fortement azotique, préalablement chauffée à 80 degrés environ, sur le sulfure porphyrisé ; dans ce cas, une partie du bioxyde d'étain formé ne se dissout pas dans la liqueur régale.

Par voie sèche le sulfure d'étain se combine aisément avec les sulfures alcalins et avec un grand nombre de sulfures métalliques : les composés sont presque tous très-fusibles. Lorsqu'on a fondu le sulfure d'étain avec des monosulfures alcalins en proportion

Digitized by Google

considérable, en traitant par l'eau la matière refroidie, on dissout la majeure partie, quelquefois même la totalité du sulfure d'étain : la dissolution contient le sulfure SnS combiné avec le sulfure alcalin : on doit donc admettre que le protosulfure peut se comporter comme acide avec les sulfures alcalins par voie humide aussi bien que par voie sèche.

Les sulfures doubles d'étain et de fer, fondus au rouge vif, acquièrent une fluidité parfaite : en cet état, ils peuvent absorber une proportion assez forte de fer ou d'étain, en perdant seulement un peu de leur fluidité. Le fer métallique, en si grand excès qu'il soit employé, n'en précipite pas d'étain : il se produit une matte homogène qui cesse de dissoudre du fer au moment où elle devient presque solide à la température à laquelle on opère, et qui peut en absorber une nouvelle quantité si on la porte à un degré de chaleur plus élevé.

On obtient fréquemment dans les analyses le protosulfure d'étain par voie humide, en faisant arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans une liqueur chlorhydrique contenant l'étain à l'état de protoxyde. Pour obtenir la précipitation complète de l'étain, il faut prendre quelques précautions.

L'hydrogène sulfuré est conduit dans la liqueur fortement acide : on étend progressivement d'eau à mesure que le gaz est en plus grand excès. Lorsque la liqueur étendue, alors faiblement acide, émet une odeur très-forte d'hydrogène sulfuré, on bouche la fiole et on laisse le gaz en excès agir pendant vingt-quatre heures ; on enlève le bouchon, et on attend que l'hydrogène sulfuré libre se soit dégagé presqu'en totalité, à la température ordinaire. A ce moment, tout l'étain est certainement précipité à l'état de protosulfure ; il est accompagné d'une petite quantité de soufre libre, produit par l'action de l'air sur l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure est d'un brun très-foncé ; il est peu volumineux, peu gélatineux : on le lave facilement par décantations avec de l'eau pure. Dans ces lavages les liqueurs sont rendues légèrement laiteuses par le soufre libre très-divisé ; mais il est toujours facile de reconnaître le sulfure d'étain nettement rassemblé, et l'aspect laiteux des liqueurs ne retarde pas les décantations.

Ce sulfure est insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air à la température ordinaire, et même au-dessus de 100 degrés ; il a les

Digitized by Google

mêmes propriétés que le sulfure fortement chauffé ; il est seulement plus facilement attaqué par les acides, il est un peu soluble dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure d'étain, précipité par l'hydrogène sulfuré, séché seulement à 100 degrés, est lentement décomposé lorsqu'on le fait chauffer à l'ébullition dans une dissolution concentrée de potasse ou de soude ; il est à peine attaqué par les dissolutions concentrées des carbonates alcalins ; il est insoluble dans l'ammoniaque étendue.

Il se dissout lentement, mais complétement dans le sulfhydrate d'ammoniaque peu sulfuré, et dans les dissolutions des monosulfures de potassium et de sodium : il se dissout bien plus rapidement dans les dissolutions des persulfures alcalins, et dans le sulfhydrate d'ammoniaque fortement coloré. Les liqueurs contiennent alors l'étain en partie à l'état de bisulfure, en partie seulement à l'état de protosulfure, tous les deux combinés avec les sulfures alcalins. En traitant par l'acide chlorhydrique faible la dissolution du sulfure d'étain dans les monosulfures et dans les persulfures, on obtient des précipités dont la couleur varie du brun très-foncé au jaune très-légèrement brunâtre.

Cette dernière coloration est celle du persulfure ; on peut estimer, d'après la couleur des précipités produits par l'acide chlorhydrique, quelle proportion du protosulfure d'étain a passé à l'état de persulfure par l'action des réactifs sulfurants.

Dans tous les cas, on obtient la précipitation totale des sulfures d'étain en prenant les précautions suivantes : on emploie l'acide chlorhydrique très-étendu ; on le verse très-progressivement dans la dissolution jusqu'au moment où le sulfure alcalin est entièrement décomposé. On laisse le précipité se rassembler, et l'hydrogène sulfuré se dégager lentement à la température ordinaire : on décante la liqueur, et on lave le précipité par décantations avec de l'eau froide, jusqu'à ce qu'on ait certainement dissous la totalité des chlorures alcalins.

Vers la fin des lavages les liqueurs restent longtemps troubles, par suite du soufre très-divisé qui se rassemble avec la plus grande lenteur. Lorsqu'il s'agit de la détermination de l'étain, il est prudent de faire passer sur un filtre toutes les liqueurs décantées.

Digitized by Google

Le protosulfure d'étain contient :

Etain	78,55
Soufre	21,45
	100,00

Bisulfure. SnS^2. — Le persulfure peut être préparé par voie sèche ou par voie humide.

Le sulfure obtenu par voie sèche est ordinairement désigné sous le nom d'*or mussif;* il est en écailles micacées d'un jaune légèrement bronzé, très-tendres : il adhère assez fortement à tous les corps durs sur lesquels on le frotte.

Il est décomposé par la chaleur, et transformé complétement en protosulfure au rouge. Il est assez difficile de produire cette transformation sans perdre un peu d'étain, car elle n'a lieu qu'au rouge, c'est-à-dire au degré de chaleur auquel le protosulfure donne déjà des vapeurs très-appréciables.

L'or mussif est insoluble dans l'eau, dans les acides non oxydants très-étendus : il se dissout lentement à froid dans l'acide chlorhydrique un peu concentré : le même acide l'attaque assez rapidement à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'acide azotique et l'eau régale agissent sur lui comme sur le protosulfure.

Le persulfure se dissout lentement dans les dissolutions concentrées des alcalis caustiques et des carbonates alcalins : les liqueurs contiennent des sulfosels et des stannates; traitées progressivement par l'acide chlorhydrique étendu, elles laissent déposer la plus grande partie de l'étain à l'état de sulfure; mais il reste toujours un peu d'étain en dissolution dans l'acide chlorhydrique.

L'or mussif se dissout un peu plus rapidement dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les sulfures alcalins : dans ces dissolutions l'étain se trouvant seulement à l'état de sulfosels, il est entièrement précipité à l'état de sulfure lorsqu'on décompose les sulfures alcalins par l'acide chlorhydrique faible.

Par voie sèche, le persulfure d'étain se combine aisément avec les sulfures alcalins et avec la plupart des sulfures métalliques, en produisant des sulfostannates qui résistent très-bien à l'action de la chaleur.

Digitized by Google

Par fusion avec les alcalis caustiques ou avec les carbonates alcalins, le persulfure d'étain est partiellement décomposé : il se produit, de même que par voie humide, des stannates et des sulfostannates : en traitant la matière fondue par l'eau, et en faisant chauffer modérément, on parvient presque toujours à la dissoudre en totalité.

Le persulfure d'étain, intimement mélangé avec du sel ammoniac, chauffé lentement jusqu'au rouge, à l'abri du contact de l'air, est décomposé partiellement ou en totalité suivant la proportion du sel ammoniac : l'étain passe à l'état de chlorure qui se volatilise : la même action a lieu pour le protosulfure d'étain.

On obtient le persulfure d'étain par voie humide de deux manières différentes : en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution chlorhydrique du bioxyde d'étain : en traitant cette dissolution par l'ammoniaque et par le sulfhydrate, et en décomposant ensuite le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique. Nous indiquerons les précautions qu'il convient de prendre pour obtenir la totalité de l'étain à l'état de persulfure.

Lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution chlorhydrique, la liqueur est fortement acide; on ajoute peu à peu une très-grande quantité d'eau, à mesure que l'hydrogène sulfuré est en excès. On bouche la fiole, et on laisse le gaz agir pendant vingt-quatre heures : on enlève le bouchon, on attend que l'hydrogène sulfuré se soit dégagé presque entièrement ; on décante la liqueur acide : on lave le sulfure avec de l'eau pure, et seulement à froid. Le sulfure se rassemble assez nettement, et le lavage ne présente pas de difficulté spéciale.

On peut encore opérer comme nous l'avons indiqué pour l'antimoine: on ajoute un peu d'acide tartrique à la liqueur chlorhydrique ; on l'étend de beaucoup d'eau avant de faire arriver l'hydrogène sulfuré.

Pour le second mode de production du sulfure d'étain, on étend d'eau la liqueur chlorhydrique, on sature l'acide par l'ammoniaque, on ajoute du sulfhydrate en excès, on agite jusqu'à ce que le précipité produit par l'ammoniaque se soit dissous dans le sulfhydrate ; on bouche la fiole et on laisse en repos pendant quelques heures.

On verse ensuite progressivement de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à décomposition totale du sulfhydrate. On attend

Digitized by Google

que l'hydrogène sulfuré se soit dégagé ; le précipité de sulfure d'étain mélangé de soufre libre est alors nettement rassemblé, on décante la liqueur, on lave le précipité à plusieurs reprises par décantation, avec de l'eau froide.

Dans les premiers lavages la liqueur s'éclaircit assez promptement ; au contraire pour les dernières décantations, lorsque le sel ammoniac, dont le précipité est imprégné, est presque complétement enlevé, le sulfure d'étain se rassemble avec une grande lenteur, le soufre libre reste longtemps en suspension ; il faut faire passer à travers un filtre les liqueurs décantées, autant du moins qu'il est nécessaire de recueillir la totalité du sulfure d'étain.

Ces précautions sont à peu près celles que nous avons déjà signalées pour la précipitation de l'étain à l'état de protosulfure ; les différences sont cependant assez importantes dans l'application. Lorsqu'il s'agit du persulfure, on n'a pas autant à craindre l'acidité des liqueurs, car le persulfure est moins facilement dissous, à froid, par l'acide chlorhydrique que le protosulfure ; le persulfure est, au contraire, plus soluble dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré ; la précipitation n'est complète qu'au moment où la liqueur acide n'a plus qu'une odeur très-faible.

Le persulfure préparé par voie humide est un peu grenu, il est plus volumineux et plus hygrométrique que le protosulfure ; il est difficile de le dessécher complétement à 100 degrés.

Il est d'un jaune légèrement brunâtre tant qu'il est humide, et d'un jaune plus foncé lorsqu'il a été desséché. Les propriétés sont celles du sulfure obtenu par voie sèche ; seulement il est plus aisément décomposé par les acides, et il se dissout plus rapidement dans le sulfhydrate, dans les sulfures alcalins, dans les alcalis caustiques, et dans les carbonates alcalins.

Il peut se combiner par voie humide avec un certain nombre de sulfures métalliques, et former des sulfostannates insolubles dans l'eau, presque tous solubles dans l'acide chlorhydrique ; le sulfhydrate d'ammoniaque, employé en grand excès, les décompose lentement en dissolvant le sulfure d'étain.

Dans les analyses des minerais et des produits d'art, il faut toujours avoir égard à la formation de ces sulfosels.

Ainsi, lorsqu'on traite par l'ammoniaque et par le sulfhydrate une liqueur acide contenant de l'étain et du plomb, le plomb est

Digitized by Google

entièrement précipité à l'état de sulfure; mais ce dernier retient une quantité appréciable de sulfure d'étain lorsqu'il n'a pas été lavé longtemps avec du sulfhydrate étendu. Ces lavages prolongés ne suffisent même pas toujours pour enlever la totalité du sulfure d'étain au sulfure de plomb ; il faut quelquefois redissoudre le sulfure de plomb, et recommencer la précipitation par l'ammoniaque et par le sulfhydrate.

Nous rappellerons que le sulfure de cuivre devient soluble dans le sulfhydrate en présence du sulfure d'étain.

Le persulfure d'étain contient :

Etain	64,68
Soufre	35,32
	100,00

Etain et chlore.

L'étain et le chlore ont beaucoup d'affinité l'un pour l'autre; on connaît deux chlorures dont on représente la composition par les formules $SnCl$, $SnCl^2$; dans les opérations analytiques, ces chlorures se présentent très-rarement ; on n'a le plus souvent à traiter que les dissolutions chlorhydriques, qui renferment le protoxyde ou le bioxyde d'étain.

Protochlorure anhydre. $SnCl$. — Le protochlorure est solide, blanc, doué d'un certain éclat, fusible un peu au-dessus du rouge sombre, très-volatil dès qu'il est en fusion, entièrement distillable au rouge.

Il est soluble dans l'eau, lorsque ce liquide est employé en faible proportion ; mais il est partiellement décomposé quand on le met en contact avec une grande quantité d'eau. Il n'est pas décomposé, ou du moins on obtient une liqueur claire, lorsqu'on met le protochlorure en contact avec l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique.

Dissolution chlorhydrique. — La dissolution dans l'acide est assez stable ; on peut la porter à l'ébullition et la concentrer par évaporation sans qu'elle devienne trouble. La dissolution chlorhydrique, chaude et concentrée, laisse déposer par refroidissement des aiguilles cristallines qui paraissent contenir du chlorhydrate de protoxyde d'étain. Cette dissolution commence à se troubler lorsqu'on l'étend de beaucoup d'eau ; on peut prévenir le trouble par addition d'un peu d'acide tartrique.

Digitized by Google

La dissolution chlorhydrique absorbe rapidement l'oxygène de l'air; après un certain temps d'exposition à l'air elle se comporte comme un mélange de chlorhydrate de protoxyde et de bioxyde d'étain. Lorsqu'elle est fortement acide, elle ne se trouble pas. Lorsqu'elle est peu acide, elle se trouble assez promptement, et laisse déposer une certaine quantité de bioxyde hydraté, très-difficile à laver.

Elle se comporte comme réductif très-énergique avec les liqueurs acides qui renferment du peroxyde de fer, des oxydes d'or, de mercure, d'antimoine, etc... Avec la dissolution de chlorure d'or elle donne des précipités de couleur très-variable, depuis le vert jusqu'au brun rougeâtre très-vif, contenant l'or à l'état métallique, mélangé avec de l'oxyde d'étain hydraté. On utilise rarement dans les analyses cette faculté réductrice, parce que la présence de l'étain introduit généralement de très-grandes difficultés dans les opérations.

Perchlorure anhydre. $SnCl^2$. — Le perchlorure d'étain est liquide, incolore, très-volatil; il donne des vapeurs abondantes à la température ordinaire; il entre en ébullition à 120 degrés. Les vapeurs, au contact de l'air humide, produisent des fumées blanches très-abondantes.

Il absorbe le gaz ammoniac, et paraît former avec ce gaz plusieurs composés différents; ils sont assez stables, mais leurs compositions n'ont pas encore été bien déterminées. Le perchlorure d'étain se combine avec plusieurs chlorures; ces composés n'ont pas d'importance au point de vue spécial des analyses.

En présence de l'eau liquide le perchlorure d'étain paraît se décomposer dans toutes les circonstances, en acide chlorhydrique et en bioxyde d'étain; lorsque le chlorure et l'eau sont dans des proportions convenables, au plus 4 parties d'eau pour 1 partie de chlorure, l'acide chlorhydrique se combine avec l'oxyde d'étain. Le chlorhydrate de bioxyde est soluble dans l'eau, et, de plus, une fois formé, il peut être mis en contact avec une assez grande quantité d'eau sans se décomposer; il est soluble dans l'alcool.

Si le chlorure d'étain est mis de suite en présence d'une très-grande quantité d'eau, il se forme un dépôt de bioxyde d'étain hydraté; ce dépôt n'a pas lieu lorsque le chlorure est traité par l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique ou par l'acide tartrique.

Dissolution chlorhydrique de bioxyde d'étain. — Cette dis-

Digitized by Google

solution n'est stable qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, ou bien quand on lui ajoute un peu d'acide tartrique. Lorsqu'on la fait chauffer à 100 degrés, ou bien lorsqu'on cherche à la concentrer par évaporation, il y a perte assez considérable d'étain, dont le chlorhydrate est entraîné par les vapeurs acides.

L'acide azotique rend la dissolution chlorhydrique plus instable; les dissolutions régales de l'étain se troublent plus facilement par addition d'eau que les liqueurs exclusivement chlorhydriques.

Etain et phosphore.

On a très-peu étudié l'action du phosphore sur l'étain. On a préparé un phosphure contenant 15 pour 100 de phosphore; il est blanc comme l'étain, un peu plus dur et moins malléable que le métal pur; il est très-fusible et cristallise par refroidissement lent. Il est attaqué par les acides non oxydants, avec dégagement d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré. L'eau régale le dissout facilement lorsque la proportion d'acide chlorhydrique est suffisante; la liqueur acide contient le phosphore à l'état d'acide phosphorique.

Traité par l'acide azotique concentré, le phosphure est facile-attaqué; l'étain passe à l'état de bioxyde, insoluble dans l'acide; le phosphore est transformé en acide phosphorique, qui se dissout, au moins en grande partie. La liqueur azotique ne contient pas d'étain lorsqu'on l'a fait chauffer à 100 degrés pendant quelques heures; mais l'oxyde d'étain retient une partie de l'acide phosphorique.

Etain et arsenic.

L'arsenic et l'étain paraissent se combiner en toutes proportions, ou, du moins, on n'a pas cherché à préparer des combinaisons définies. Les arséniures sont beaucoup moins blancs que l'étain pur; leur texture est lamellaire; ils sont cassants et très-aigres, alors même que la proportion d'arsenic est faible.

L'acide chlorhydrique concentré attaque tous les arséniures d'étain, en dissolvant la totalité du métal; il se dégage de l'hydrogène et de l'hydrogène arsénié, une partie seulement de l'arsenic reste indissoute.

L'acide azotique concentré oxyde énergiquement l'arsenic et l'étain; lorsqu'on a fait chauffer pendant plusieurs heures à 100 degrés, la totalité de l'étain est à l'état de bioxyde, indissous par l'acide azotique. Il retient une proportion appréciable d'acide arsénique, qu'on ne parvient pas à lui enlever par des lavages

Digitized by Google

très-prolongés, faits avec de l'acide azotique étendu ou concentré.

L'étain se combine aisément avec tous les métaux; plusieurs de ses alliages sont employés dans l'industrie; nous en avons déjà cité quelques-uns dans le chapitre XIII. Alliages.

Etain et métaux alcalins. — L'affinité de l'étain pour le potassium et pour le sodium n'est pas aussi évidente que celle de l'antimoine. En fondant l'oxyde d'étain au creuset brasqué, après l'avoir intimement mélangé avec de la crème de tartre, on obtient un culot métallique dont l'aspect et les propriétés sont ceux de l'étain pur, et qui renferme à peine 1 pour 100 de potassium. On n'obtient des alliages qu'en mettant en contact les métaux alcalins et l'étain, à une température un peu élevée.

Etain et tungstène. — Le wolfram se trouve en proportion variable dans la plupart des minerais d'étain; dans le traitement métallurgique l'acide tungstique est partiellement réduit, l'étain obtenu renferme du tungstène.

On obtient des alliages définis en chauffant au creuset brasqué des mélanges en proportions convenables d'oxyde d'étain et d'acide tungstique. Ces alliages sont blancs, plus durs que l'étain pur; ils sont malléables et ductiles, alors même qu'ils contiennent beaucoup de tungstène; mais l'étain renfermant du tungstène, même en proportion très-faible, ne peut pas être employé pour l'étamage. Quelques millièmes de tungstène suffisent pour enlever à l'étain une partie de sa valeur commerciale.

L'influence du wolfram sur la valeur des minerais d'étain est telle que dans quelques usines anglaises on cherche à purifier les minerais par une fusion préalable avec du carbonate de soude, et par le lessivage de la matière fondue.

Les alliages d'étain et de tungstène sont plus difficilement attaqués que l'étain pur par l'acide chlorhydrique et par les acides non oxydants.

En faisant agir l'acide chlorhydrique concentré, on parvient à dissoudre la totalité de l'étain; une partie du tungstène reste indissoute. L'acide azotique attaque rapidement ces alliages, surtout à l'aide de la chaleur; les deux métaux sont transformés en bioxyde d'étain et en acide tungstique, tous les deux insolubles dans l'acide azotique. L'eau régale un peu étendue dissout les deux métaux; en soumettant la liqueur acide à une ébullition un

Digitized by Google

peu prolongée, l'acide tungstique se sépare à peu près en totalité, entraînant une partie de l'oxyde d'étain.

Etain et fer. — L'étain a beaucoup d'affinité pour le fer; la combinaison des deux métaux a lieu au-dessous du rouge sombre; elle paraît se faire en toutes proportions. On n'obtient des composés définis qu'en chauffant au creuset brasqué des poids déterminés des oxydes de fer et d'étain, ou bien en mettant en présence de l'étain fondu des quantités calculées de fer métallique. Dans les arts, on n'allie l'étain au fer que pour préparer le *fer blanc*.

Cette préparation se fait de la manière suivante :

On plonge les objets en fer travaillés, parfaitement décapés, dans un bain d'étain fondu : on laisse l'étain agir sur le fer pendant un temps plus ou moins long, suivant qu'il est nécessaire de faire pénétrer plus profondément l'action de l'étain. On recouvre ensuite ces objets d'une couche d'étain pur, en les plongeant pendant quelques instants dans un nouveau bain d'étain. Dans cette préparation, très-simple d'exposition, mais d'application très-délicate, le fer-blanc présente, de la surface vers le centre, un passage graduel de l'étain pur au fer également pur.

Le fer enlève à l'étain la malléabilité et la ductilité; l'étain plus ou moins ferreux qui se produit dans la préparation du fer-blanc, par suite de la dissolution partielle du fer dans les bains métalliques, ne peut avoir aucun usage industriel : on cherche à en retirer une partie de l'étain à peu près pur par liquation.

On fait fondre très-lentement l'étain ferreux; les premières parties métalliques qui entrent en fusion ne contiennent que très-peu de fer, tandis que les dernières en retiennent une proportion très-forte. Nous ferons à ce sujet une observation importante. L'étain ferreux en fusion doit être considéré comme de l'étain pur contenant en dissolution un composé défini du fer et de l'étain, bien moins fusible que l'étain pur; le même métal solidifié par refroidissement doit donc être un mélange d'étain pur et du composé défini des deux métaux. Il semblerait qu'en chauffant cette matière métallique avec des précautions convenables, on pourrait séparer la plus grande partie de l'étain, en laissant infusible le composé défini des deux métaux.

Dans la liquation, on n'obtient jamais ce résultat : si lentement qu'on élève la température, les premières gouttes d'étain fondu

Digitized by Google

contiennent déjà du fer, et la proportion de ce métal augmente assez rapidement, à mesure qu'on chauffe davantage. Il faut admettre que l'étain libre dissout progressivement l'alliage défini, à mesure que l'étain lui-même entre en fusion.

Les alliages de fer et d'étain sont attaqués par l'acide chlorhydrique, et par les autres acides non oxydants, à peu près avec la même facilité que l'étain pur ; les liqueurs acides contiennent l'étain et le fer à l'état de protoxydes. L'eau régale dissout aisément ces alliages, la liqueur contient le peroxyde de fer et le bioxyde d'étain.

En faisant agir l'acide azotique concentré, à la température de 100 degrés, sur les alliages de fer et d'étain, on transforme promptement l'étain en bioxyde qui reste indissous, et le fer en azotate de peroxyde. La séparation des deux métaux n'est cependant pas rigoureuse ; l'oxyde d'étain calciné a toujours une teinte un peu rougeâtre, qui accuse la présence d'un peu d'oxyde de fer ; et, en même temps, la liqueur azotique retient quelquefois un peu d'oxyde d'étain.

Etain et antimoine. — L'antimoine et l'étain se combinent avec la plus grande facilité à un degré de chaleur peu élevé, et dans toutes proportions. On n'obtient des alliages définis qu'en mettant en présence de l'étain fondu des quantités calculées d'antimoine. Les alliages sont presque aussi blancs que l'étain pur ; ils sont plus durs, moins ductiles et moins malléables. Lorsque la proportion d'antimoine dépasse 20 pour 100, les alliages ne peuvent plus être laminés que très-difficilement ; on peut aisément pulvériser les alliages qui contiennent parties égales des deux métaux.

L'acide chlorhydrique étendu les attaque difficilement [1] : l'acide chlorhydrique concentré les dissout complétement, mais lentement, à l'aide de la chaleur ; l'hydrogène qui se dégage est accompagné d'une proportion très-notable d'hydrogène antimonié. Lorsqu'on arrête l'action de l'acide avant que l'alliage soit entièrement dissous, le résidu contient une proportion d'antimoine bien plus forte que celle contenue dans l'alliage ; l'étain

[1] Suivant quelques chimistes, il serait possible de dissoudre entièrement l'étain et de laisser l'antimoine indissous, en faisant agir l'acide chlorhydrique étendu sur les alliages des deux métaux. Dans les nombreuses expériences que nous avons faites, nous n'avons pas réussi à obtenir ce résultat.

Digitized by Google

se dissout donc dans l'acide chlorhydrique plus facilement que l'antimoine.

L'eau régale chlorhydrique attaque rapidement les alliages, et dissout les deux métaux ; par addition d'eau, la liqueur se trouble : le précipité contient de l'acide antimonique et de l'oxyde d'étain ; il reste en dissolution un peu d'oxyde d'étain lorsqu'on n'a pas ajouté une quantité d'eau trop considérable. L'acide azotique concentré transforme les métaux en acide antimonique et en bioxyde d'étain, tous les deux insolubles dans l'acide azotique.

Etain et zinc. — Les deux métaux se combinent aisément à l'aide de la chaleur ; mais lorsqu'on chauffe au-dessus du rouge vif, une partie du zinc se volatilise. Si en chauffe au creuset brasqué, à la température des essais de fer, le zinc est entièrement volatilisé ; il n'entraîne qu'une faible proportion d'étain.

Les alliages sont moins blancs que l'étain ; ils sont ductiles et malléables : leur fusibilité varie dans des limites très-étendues avec la proportion du zinc ; l'alliage, qui contient parties égales des deux métaux, n'entre en fusion qu'au-dessus du rouge sombre, tandis que les alliages qui contiennent peu de zinc sont presque aussi fusibles que l'étain.

L'acide chlorhydrique et l'eau régale dissolvent rapidement les deux métaux ; l'acide azotique sépare à peu près complétement l'étain à l'état de bioxyde insoluble, en dissolvant le zinc ; le bioxyde d'étain retient un peu d'oxyde de zinc, même après des lavages prolongés faits avec de l'acide azotique étendu.

Etain et plomb. — L'étain a une très-grande affinité pour le plomb ; les deux métaux peuvent se fondre ensemble en toutes proportions ; la matière métallique obtenue par refroidissement est sensiblement homogène. L'étain plombeux est moins blanc et moins brillant que l'étain pur ; il est moins malléable et beaucoup moins ductile ; il entre en fusion à une température un peu variable avec la proportion du plomb, et peu différente de 220 degrés. Les alliages dans lesquels le plomb domine sont cassants ; ils entrent en fusion bien au-dessous du rouge sombre.

On emploie dans les arts des alliages de composition à peu près constante ; les deux plus importants sont ceux qui servent pour la soudure et pour la fabrication des ustensiles en *étain*.

La soudure des plombiers contient 33,00 d'étain et 67,00 de

Digitized by Google

plomb, c'est-à-dire à peu près l'équivalent de chacun des deux métaux ; sa densité est de 9,55 ; elle fond plus facilement que l'étain.

Les ustensiles en étain contiennent de 80 à 82 pour 100 d'étain, de 14 à 18 pour 100 de plomb et de 1 à 3 pour 100 de cuivre. Cette composition répond à peu près au maximum de dureté et de ténacité des alliages de plomb et d'étain ; le cuivre augmente un peu la dureté de l'alliage.

Ces alliages se ternissent lentement à l'air humide ; ils ne s'oxydent qu'avec une très-grande lenteur dans l'eau aérée [1], au moins à la température ordinaire. Chauffés un peu fortement au contact de l'air, ces alliages s'oxydent assez rapidement. La *potée d'étain*, qui est employée pour le polissage des glaces, provient de l'oxydation de l'alliage qui contient deux parties de plomb pour une partie d'étain (en poids).

Ces alliages sont difficilement attaqués par l'acide chlorhydrique ; ils sont aisément dissous par l'eau régale. L'acide azotique concentré les attaque vivement, surtout à l'aide de la chaleur ; mais il ne dissout qu'une partie du plomb : l'oxyde d'étain qui reste insoluble retient une proportion variable d'oxyde de plomb, même lorsqu'il a été lavé longtemps avec de l'eau fortement acidifiée par l'acide azotique.

§ 1. — Combinaisons de l'étain avec l'oxygène.

Nous ne devons considérer ici que le protoxyde et le bioxyde d'étain ; le sesquioxyde ne se présente jamais dans les opérations analytiques ; quant à l'oxyde Sn^3O^4, qui paraît se produire par l'action de la vapeur d'eau sur les sulfures d'étain, ses propriétés n'ont pas été convenablement étudiées.

PROTOXYDE D'ÉTAIN. SnO.

Le protoxyde anhydre est d'un brun très-foncé, presque noir ; on peut l'obtenir en très-petits cristaux. Il est insoluble dans

[1] On a employé pendant longtemps l'étain plombeux pour l'étamage des vases distillatoires, notamment pour les cuisines distillatoires embarquées à bord des bâtiments. L'emploi de cet alliage présente de graves inconvénients ; l'eau distillée contient une proportion très-appréciable de plomb. Les appareils qui servent à la distillation de l'eau de mer doivent toujours être étamés avec de l'étain parfaitement pur.

Digitized by Google

l'eau, inaltérable à l'air à la température ordinaire ; il prend feu au contact d'un corps enflammé et brûle comme l'amadou, en se transformant en grande partie en peroxyde. Il est cependant difficile d'obtenir le bioxyde d'étain parfaitement pur par grillage du protoxyde sous le moufle ; on n'obtient la transformation complète qu'en imprégnant d'un peu d'acide azotique la matière grillée, et en chauffant de nouveau sous le moufle. Le protoxyde d'étain, chauffé à l'abri du contact de l'air et des gaz réducteurs, entre en fusion au rouge ; il prend une texture cristalline par refroidissement.

Lorsqu'on fait chauffer l'oxyde mélangé intimement avec du sel ammoniac, une grande partie de l'étain est volatilisée à l'état de chlorure : la même réaction a été constatée pour tous les oxydes d'étain. Le protoxyde anhydre est difficilement attaqué par l'acide chlorhydrique et par les autres acides non oxydants très-étendus ; les dissolutions alcalines sont également presque sans action.

On connaît un hydrate de protoxyde, blanc, gélatineux, très-avide d'oxygène, soluble dans les acides non oxydants, dans les dissolutions alcalines, dans la crème de tartre, dans le sulfhydrate d'ammoniaque ; il ne se dissout pas dans l'ammoniaque. On n'a pas encore déterminé la proportion d'eau que renferme l'hydrate, car il est impossible de lui enlever complétement l'eau hygrométrique sans lui faire perdre en même temps une partie de son eau d'hydratation. Il se transforme en oxyde anhydre un peu au-dessous de 100 degrés.

On prépare l'hydrate en traitant par l'ammoniaque la dissolution chlorhydrique de protochlorure d'étain, et en lavant le précipité avec de l'eau froide et privée d'air. En chauffant cet hydrate à l'ébullition, soit dans l'eau pure, soit en présence de l'ammoniaque, on le transforme rapidement en une poudre brune, qui est le protoxyde anhydre. La déshydration peut être produite dans un grand nombre de circonstances sur lesquelles nous reviendrons bientôt.

Le protoxyde contient :

Etain	88,03
Oxygène	11,97
	100,00

Digitized by Google

SELS DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

Le protoxyde d'étain est une base très-faible ; on n'est pas encore parvenu à le combiner avec l'acide carbonique. On peut le dissoudre dans plusieurs acides. Les dissolutions se troublent quand on les étend d'eau ; on évite cette décomposition en ajoutant de l'acide chlorhydrique en certain excès ou bien un peu d'acide tartrique. L'hydrate de protoxyde est soluble dans l'acide azotique très-étendu ; cet acide n'agit pas comme oxydant à froid ; la liqueur contient l'étain à l'état de protoxyde ; lorsqu'on la fait chauffer, ou même lorsqu'on la concentre par évaporation lente, le protoxyde d'étain passe en grande partie à l'état de bioxyde.

Les dissolutions acides du protoxyde d'étain attirent l'oxygène de l'air avec une assez grande rapidité ; elles agissent comme réductifs énergiques, surtout à l'aide de la chaleur, sur un grand nombre de sels métalliques.

Par voie sèche, le protoxyde d'étain se comporte comme base assez forte ; les silicates de protoxyde sont très-fusibles ; ils possèdent, lorsqu'ils sont en fusion, une affinité pour l'oxygène analogue à celle de la dissolution chlorhydrique du protoxyde d'étain. Cependant, le protoxyde d'étain, en combinaison avec la silice, est notablement moins oxydable par voie sèche qu'il ne l'est dans les réactions de la voie humide.

L'hydrate peut se dissoudre dans les liqueurs qui renferment des alcalis caustiques ; mais on n'a pas encore préparé de combinaisons définies du protoxyde d'étain avec les alcalis. Ces dissolutions attirent très-rapidement l'oxygène de l'air et se comportent comme réductifs énergiques.

Nous n'étudierons aucun sel de protoxyde d'étain en particulier ; nous exposerons seulement les caractères généraux de la dissolution chlorhydrique de protoxyde ou de protochlorure d'étain.

Caractères généraux. — Une dissolution un peu concentrée de potasse ou de soude produit un précipité blanc, gélatineux, de protoxyde d'étain hydraté, entièrement soluble dans un excès de la dissolution alcaline. En soumettant la liqueur à une ébullition prolongée, on obtient un précipité d'un brun foncé, de protoxyde anhydre ; ce précipité ne se redissout pas par le re-

Digitized by Google

froidissement de la liqueur alcaline. La précipitation n'est pas complète ; on peut l'attribuer à la formation d'un peu de bioxyde d'étain au contact de l'air.

Lorsqu'on emploie une dissolution alcaline très-étendue, on obtient encore la dissolution de l'hydrate de protoxyde dans un excès de la liqueur alcaline; mais il ne se dépose que très-peu de protoxyde anhydre par l'ébullition prolongée.

Les carbonates neutres alcalins produisent également des précipités blancs de protoxyde d'étain hydraté, insoluble dans un excès des réactifs, très-difficile à laver, devenant noir lorsqu'on le chauffe à l'ébullition en présence des liqueurs alcalines ou de l'eau employée pour le lavage.

Le précipité donné par les bicarbonates paraît être également du protoxyde d'étain hydraté, et cependant il ne devient que difficilement noir quand on le fait chauffer à l'ébullition.

L'ammoniaque produit un précipité blanc d'hydrate, insoluble dans un excès de réactif, devenant noir à l'ébullition. Au moment de sa précipitation, le protoxyde d'étain est imprégné de sel ammoniac, qu'on ne parvient à lui enlever complétement que par des lavages très-prolongés. L'oxyde rendu anhydre par l'ébullition se lave plus facilement que l'hydrate; il disparaît presque complétement lorsqu'on le chauffe un peu rapidement au rouge avant de lui avoir enlevé la totalité du sel ammoniac; l'étain se volatilise alors à l'état de chlorure.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte comme l'ammoniaque.

Le cyanure de potassium produit un précipité blanc de cyanure d'étain, mais seulement lorsque la dissolution n'est pas trop fortement acide; le précipité est insoluble dans un excès de réactif; il ne brunit pas lorsqu'on le fait chauffer à l'ébullition.

Le phosphate de soude, versé dans une dissolution très-faiblement acide, produit un précipité blanc, gélatineux, de phosphate d'étain, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans les dissolutions un peu concentrées de potasse et de soude, insoluble dans l'ammoniaque et dans le phosphate de soude en excès. Le précipité reste blanc lorsqu'on le fait chauffer à 100 degrés dans l'eau pure ou dans l'eau contenant du phosphate de soude. Les liqueurs alcalines, dans lesquelles on a dissous le phosphate d'étain, laissent déposer une partie du protoxyde d'étain anhydre

Digitized by Google

lorsqu'on les fait chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition.

L'acide oxalique produit un précipité blanc d'oxalate de protoxyde d'étain ; la précipitation est à peu près complète lorsque la liqueur contient très-peu d'acide chlorhydrique libre; dans une liqueur fortement acide, il ne se forme pas de précipité.

L'oxalate de protoxyde d'étain est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans les dissolutions de potasse et de soude; ces liqueurs laissent déposer une partie de l'étain à l'état de protoxyde anhydre lorsqu'on les fait chauffer longtemps à l'ébullition.

Le prussiate jaune produit un précipité blanc, gélatineux, se rassemblant avec lenteur, à peu près nettement insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu. Le prussiate rouge produit un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique ; ce précipité n'apparaît que dans une liqueur très-faiblement acide.

L'hydrogène sulfuré produit un précipité brun de protosulfure d'étain, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et même dans l'acide étendu à l'aide de la chaleur.

On peut obtenir la précipitation complète de l'étain à l'état de sulfure en prenant les précautions que nous avons fait connaître précédemment. Lorsque, après avoir fait arriver l'hydrogène sulfuré en grand excès dans la liqueur acide, on sature par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, il se forme un précipité noir de protosulfure, soluble dans un grand excès de sulfhydrate.

En versant dans la liqueur chlorhydrique d'abord de l'ammoniaque et ensuite peu à peu du sulfhydrate, on obtient un précipité blanc, qui noircit d'abord au contact du sulfhydrate, et qui finit par se dissoudre entièrement dans un excès de ce réactif.

Le zinc métallique précipite l'étain à l'état métallique, tantôt sous forme de petites lamelles grises, tantôt sous forme d'une poudre, dont la couleur varie du gris clair au noir. La précipitation est rapidement complète ; l'étain se sépare très-nettement de la lame de zinc employée lorsque la liqueur acide, sur laquelle on opère, est concentrée et franchement acide. Dans une liqueur étendue, faiblement acide, on n'arrive que très-difficilement à précipiter la totalité de l'étain.

Une dissolution concentrée de chlorure d'or produit un préci-

Digitized by Google

pité de couleur très-variable, contenant de l'or métallique et du bioxyde d'étain hydraté.

Les matières organiques n'empêchent pas la précipitation par les carbonates alcalins, par l'ammoniaque, par l'hydrogène sulfuré, etc. Elles paraissent seulement s'opposer à la décomposition du chlorure d'étain par l'eau.

Chalumeau. — L'oxyde d'étain, chauffé sur le charbon et à la flamme intérieure, est réduit très-rapidement; on obtient un bouton métallique qu'il est facile de reconnaître à sa couleur et à sa malléabilité. La réduction a lieu encore, mais avec plus de difficulté, lorsqu'on chauffe les silicates de protoxyde d'étain avec un mélange de soude et de borax.

Chauffé à la flamme extérieure avec le borax et avec le sel de phospore, l'oxyde d'étain se dissout lentement; on obtient des perles bien fondues et incolores, devenant un peu laiteuses lorsque la proportion de l'oxyde d'étain est un peu forte et lorsqu'on fait chauffer longtemps.

A la flamme intérieure avec le borax et avec le sel de phosphore, on obtient des perles incolores; il faut chauffer très-longtemps pour obtenir la réduction partielle de l'oxyde d'étain; le bouton métallique se dissout assez facilement dans le flux lorsqu'on chauffe ensuite à la flamme extérieure.

BIOXYDE D'ÉTAIN. SnO^2.

Le bioxyde d'étain fortement calciné est blanc, pulvérulent, peu hygrométrique. Lorsqu'on le chauffe progressivement, il prend une couleur jaune de plus en plus foncée, et redevient blanc par refroidissement. Il est insoluble dans l'eau, dans les acides étendus, dans les dissolutions alcalines, etc. L'acide chlorhydrique concentré n'en dissout à la longue qu'une faible proportion; il en est de même de l'acide sulfurique, mais avec cet acide il se produit une combinaison insoluble, et on ne peut pas enlever complétement l'acide sulfurique à l'oxyde d'étain par une forte calcination.

Par fusion avec les alcalis caustiques, l'oxyde d'étain forme de véritables combinaisons salines, des stannates insolubles dans les dissolutions alcalines, un peu solubles dans l'eau pure, facile-

Digitized by Google

ment solubles dans l'acide chlorhydrique. L'oxyde d'étain fondu avec les carbonates alcalins produit également des stannates, peu solubles dans l'eau, presque insolubles dans les dissolutions des carbonates alcalins, solubles dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on fait fondre au creuset de platine l'oxyde d'étain mélangé avec 3 ou 4 parties de bisulfate d'ammoniaque, il se produit un composé d'oxyde d'étain et d'acide sulfurique, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'acide sulfurique et dans l'acide chlorhydrique.

L'oxyde d'étain naturel a les mêmes propriétés.

L'oxyde d'étain forme avec l'eau deux hydrates, qui paraissent se rapporter aux formules $SnO^2 + HO$, $2SnO^2 + 3HO$. Leurs propriétés sont un peu différentes.

On obtient l'hydrate $SnO^2 + HO$ en traitant l'étain métallique par l'acide azotique concentré et en faisant chauffer pendant longtemps à 100 degrés. L'hydrate est blanc, il reste très-longtemps en suspension dans la liqueur acide ; on ne peut le laver que par décantations. Il faut chaque fois faire chauffer pendant plusieurs heures à 100 degrés et laisser l'hydrate se rassembler. Après cinq ou six décantations, l'hydrate prend une consistance suffisante pour qu'on puisse le recueillir sur un filtre. Il passe partiellement à travers les pores du papier lorsqu'on cherche à filtrer sans prendre les précautions que nous venons d'indiquer.

Cet hydrate est insoluble dans l'acide azotique, dans l'acide chlorhydrique et même dans l'acide sulfurique étendus. L'acide chlorhydrique concentré, agissant pendant plusieurs heures à la température de 80 degrés, n'en dissout qu'une faible partie.

Il se produit cependant des composés définis de l'oxyde d'étain avec les acides ; mais ces composés sont insolubles dans les acides concentrés. Le composé formé par l'oxyde d'étain avec l'acide azotique est insoluble dans l'eau, et il perd en grande partie l'acide azotique par des lavages un peu prolongés : il en est de même du composé de l'étain et de l'acide sulfurique. Quant à la combinaison de l'oxyde d'étain avec l'acide chlorhydrique, elle est entièrement soluble dans l'eau pure : nous indiquerons bientôt les caractères de cette dissolution.

L'hydrate est soluble dans les dissolutions alcalines un peu étendues ; il se dissout dans les carbonates alcalins, dans le sulfhydrate d'ammoniaque, dans les sulfures alcalins : ces dernières liqueurs

Digitized by Google

renferment l'étain à l'état de sulfosels, tandis que les premières renferment des stannates solubles dans l'eau, dans les dissolutions étendues des alcalis caustiques et des carbonates alcalins, et très-peu solubles, au contraire, dans les mêmes dissolutions concentrées.

L'oxyde d'étain hydraté perd son eau de combinaison bien au-dessous du rouge; il devient alors incapable de se combiner avec les acides et avec les alcalis.

L'hydrate $2SnO^2 + 3HO$ s'obtient en dissolvant le perchlorure dans une petite quantité d'eau, et en saturant l'acide par l'ammoniaque. Il est blanc, assez volumineux et gélatineux; il passe à travers les pores du papier lorsqu'on cherche à le recueillir sur un filtre peu de temps après sa production. On doit le laver longtemps par décantations, et à froid, pour lui enlever la totalité de l'acide chlorhydrique dont il est imprégné.

Desséché sous la cloche de la machine pneumatique, il se contracte beaucoup, et devient pulvérulent. Il est insoluble dans l'eau; il se dissout assez facilement dans la plupart des acides, notamment dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendus : il peut même se dissoudre dans l'acide azotique, mais cette dissolution est peu stable. Il se dissout rapidement dans les dissolutions des alcalis caustiques et des carbonates alcalins : les liqueurs contiennent des stannates, qui sont peu solubles dans les dissolutions alcalines concentrées. Il se dissout rapidement dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les sulfures alcalins, en formant des sulfo-stannates.

Chauffé à une température très-peu élevée, entre 50 et 60 degrés, cet hydrate perd une partie de son eau, et se transforme très-probablement en hydrate $SnO^2 + HO$; cependant il est encore plus facilement soluble que ce composé dans l'acide chlorhydrique et même dans l'acide sulfurique : il faut le chauffer pendant plusieurs heures à 100 degrés pour lui faire acquérir les propriétés de l'hydrate à un équivalent d'eau.

Les deux hydrates se combinent directement avec plusieurs oxydes métalliques hydratés : les composés sont insolubles dans l'eau, et solubles dans l'acide chlorhydrique.

Le bioxyde d'étain contient :

Etain	78,67
Oxygène	21,33
	100,00

Digitized by Google

Les deux hydrates renferment :

	SnO^2+HO.	$2SnO^2+3HO$.
Oxyde d'étain..	89,26.....	84,71
Eau.....	10,74.....	15,29
	100,00	100,00

DISSOLUTIONS CONTENANT LE BIOXYDE D'ÉTAIN.

On peut obtenir, dans les opérations analytiques, l'oxyde d'étain dissous dans l'acide chlorhydrique dans des conditions bien différentes : les caractères de ces dissolutions sont un peu variables suivant les circonstances dans lesquelles on les a produites.

Nous examinerons séparément :

1° les liqueurs chlorhydriques obtenues en traitant l'étain métallique par l'eau régale peu azotique, ou bien en dissolvant dans l'acide chlorhydrique l'oxyde d'étain hydraté, provenant de la décomposition du perchlorure par l'ammoniaque, ou bien encore en mettant le perchlorure anhydre en contact avec une petite quantité d'eau, et en dissolvant les cristaux qui se produisent dans l'acide chlorhydrique étendu ;

2° la dissolution qu'on obtient en traitant par l'acide chlorhydrique concentré l'oxyde d'étain produit par l'action de l'acide azotique sur le métal, en décantant la majeure partie de l'acide chlorhydrique, et en ajoutant une certaine quantité d'eau.

On admet généralement que ces dissolutions contiennent l'oxyde d'étain sous deux états moléculaires différents, qui sont désignés par les lettres *a, b*. Cette distinction est peut-être très-utile dans l'étude des propriétés générales de l'oxyde d'étain, mais elle n'a pas une grande importance au point de vue des analyses ; il nous paraît plus rationnel d'établir la différence entre les diverses dissolutions chlorhydriques, en rappelant leur mode de préparation.

1° Dissolution de l'étain dans l'eau régale chlorhydrique. — Nous admettrons, dans l'exposé des caractères généraux, qu'on a employé l'acide azotique en proportion très-faible, en quantité seulement suffisante pour faire passer l'étain à l'état de bioxyde.

Cette dissolution est assez stable : on peut l'étendre d'eau sans qu'elle se trouble ; elle laisse déposer une partie du bioxyde d'é-

Digitized by Google

tain, lorsqu'on lui ajoute beaucoup d'eau : ce dépôt se redissout aisément dans l'acide chlorhydrique faible. L'acide tartrique et plusieurs matières organiques empêchent la dissolution de se troubler par addition d'eau, alors même qu'elle contient très-peu d'acide chlorhydrique libre.

La dissolution ne se trouble pas quand on lui ajoute de l'acide azotique, de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, au moins lorsqu'elle est un peu concentrée et rendue franchement acide par l'acide chlorhydrique. Lorsque, après avoir versé une certaine quantité de l'un de ces acides, on étend de beaucoup d'eau, il se produit lentement ou rapidement un précipité blanc, qui se rassemble avec lenteur. Les précipités produits par l'eau, en présence des acides sulfurique et phosphorique, sont de véritables combinaisons de ces acides avec l'oxyde d'étain. Leur production ne peut pas être utilisée dans les analyses, car la précipitation de l'oxyde d'étain n'est pas complète : la dissolution chlorhydrique, extrêmement étendue, retient encore une quantité très-appréciable de cet oxyde.

Une dissolution de potasse ou de soude, ajoutée progressivement, produit d'abord un précipité blanc d'oxyde d'étain hydraté : le précipité se redissout dans un certain excès de réactif. Cette liqueur contient l'étain à l'état de stannate : en ajoutant un grand excès de la dissolution alcaline concentrée, on détermine un nouveau précipité blanc de stannate alcalin. Ce précipité disparaît promptement quand on le lave avec de l'eau pure : il ne se forme pas lorsqu'on emploie une dissolution alcaline étendue.

Le carbonate neutre de potasse, en dissolution concentrée, produit un précipité blanc d'hydrate d'oxyde d'étain, soluble dans un excès de réactif. Lorsqu'on ajoute une quantité considérable de la dissolution concentrée du carbonate alcalin, il se produit un précipité de stannate, lequel se redissout promptement quand on le lave avec de l'eau pure.

Le carbonate de soude ne se comporte pas tout à fait comme le carbonate de potasse : le stannate de soude est très-peu soluble dans une liqueur contenant du carbonate de soude, et on ne parvient pas à redissoudre complétement, par addition progressive de carbonate alcalin, le premier précipité d'oxyde d'étain hydraté, qui se produit lorsque l'acide chlorhydrique est saturé par l'alcali.

Digitized by Google

Les bicarbonates alcalins produisent des précipités blancs, gélatineux, d'hydrate d'oxyde d'étain, insoluble, ou du moins très-peu soluble dans un excès de réactif. L'oxyde d'étain, ainsi précipité, retient une certaine quantité d'alcali, même après avoir été lavé pendant longtemps. Il est probable que les précipités produits par les bicarbonates alcalins contiennent de l'oxyde d'étain hydraté et des stannates acides alcalins.

L'ammoniaque produit un précipité blanc très-volumineux, qui ne se dissout pas entièrement dans un excès de réactif, et qui disparaît progressivement lorsqu'on le lave avec de l'eau pure ou avec de l'eau faiblement ammoniacale. On doit admettre que le précipité est du stannate d'ammoniaque, soluble dans l'eau, et même dans l'eau contenant un peu d'ammoniaque, insoluble dans une liqueur renfermant du sel ammoniac.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte comme l'ammoniaque.

En traitant par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique les dissolutions contenant de l'oxyde d'étain combiné avec la potasse, la soude ou l'ammoniaque, il se produit presque toujours un précipité blanc d'oxyde d'étain hydraté, très-facilement soluble dans l'acide employé. La liqueur acide, chauffée à l'ébullition, laisse déposer la majeure partie de l'oxyde d'étain à l'état d'hydrate. Cet oxyde ne retient qu'une quantité très-faible d'alcali, lorsqu'il a été lavé avec les soins convenables ; il se redissout ensuite avec facilité dans les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique.

Le cyanure de potassium produit un précipité blanc, lorsque la dissolution proposée ne renferme pas une trop forte proportion d'acide chlorhydrique : le précipité est insoluble dans un excès de cyanure alcalin.

L'acide oxalique et les oxalates alcalins ne produisent pas de précipité, alors même qu'on étend la liqueur d'une assez grande quantité d'eau.

Le phosphate de soude, employé en excès convenable, produit un précipité blanc très-volumineux, qui contient de l'acide phosphorique et du bioxyde d'étain. Ce précipité est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, mais il se dissout dans l'acide un peu concentré : il ne peut donc se produire que dans le cas où la dissolution proposée ne renferme pas trop d'acide chlorhydrique libre.

Digitized by Google

Le prussiate jaune produit un précipité blanc, qui se rassemble lentement en une gelée compacte, et qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Le prussiate rouge ne produit pas de précipité.

L'hydrogène sulfuré, amené en courant très-rapide dans la dissolution chlorhydrique franchement acide et ne contenant pas d'acide azotique, ne donne d'abord qu'un léger trouble : il se produit, au bout d'un certain temps, un précipité jaune de persulfure d'étain. Ce précipité se forme rapidement lorsqu'on ajoute progressivement de l'eau à mesure que l'hydrogène sulfuré est en plus grand excès. Ainsi que nous l'avons déjà dit, le persulfure est notablement soluble dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré ; mais la solubilité n'est pas assez grande pour qu'on fasse disparaître complétement le précipité en le lavant avec de l'eau saturée de gaz. En saturant par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, on dissout rapidement le précipité de sulfure : la liqueur contient l'étain à l'état de sulfosel.

En versant de l'ammoniaque en quantité suffisante pour saturer l'acide, et en ajoutant peu à peu du sulfhydrate, on dissout aisément le précipité blanc qui est d'abord produit par l'ammoniaque : la liqueur contient tout l'étain à l'état de sulfosel.

Le zinc métallique, agissant sur une liqueur un peu concentrée, peu acide et ne renfermant pas d'acide azotique, produit d'abord un précipité pulvérulent d'étain métallique ; mais il se forme ensuite un précipité blanc gélatineux d'oxyde d'étain hydraté, retenant un peu d'oxyde de zinc en combinaison.

Matières organiques. — En présence des matières organiques, et notamment de l'acide tartrique, la dissolution chlorhydrique n'est pas troublée par l'eau, par l'ammoniaque, par les alcalis, par les carbonates alcalins ; mais l'étain peut toujours être précipité en totalité par l'hydrogène sulfuré, et l'oxyde est complétement transformé en sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque.

2° Dissolution chlorhydrique de l'oxyde d'étain monohydraté. — Cette dissolution se trouble quand on l'étend de beaucoup d'eau ; il se produit un précipité d'oxyde d'étain hydraté qui reste très-longtemps en suspension, et qui se redissout dans l'acide chlorhydrique employé en excès convenable.

Lorsqu'on fait chauffer à l'ébullition sans étendre d'eau, il

Digitized by Google

se forme encore un précipité blanc d'oxyde d'étain : on peut même obtenir la précipitation totale de l'étain en prolongeant l'ébullition. Le précipité se redissout assez difficilement dans l'acide chlorhydrique ; il faut le faire chauffer pendant quelques heures dans l'acide concentré, laisser refroidir, et ajouter une certaine quantité d'eau. On ne doit jamais opérer ainsi dans les analyses, car il y a toujours perte très-notable de l'étain quand on fait chauffer à l'ébullition la dissolution chlorhydrique, et même lorsqu'on fait chauffer l'oxyde hydraté dans l'acide concentré à une température inférieure à 100 degrés.

L'acide sulfurique étendu produit lentement un précipité blanc, qui renferme de l'oxyde d'étain et de l'acide sulfurique. La précipitation n'est pas complète ; il reste une partie de l'oxyde d'étain dans la liqueur acide. En traitant le précipité par l'eau bouillante, on enlève à l'oxyde d'étain une partie seulement de l'acide sulfurique.

Pour redissoudre l'oxyde d'étain ainsi obtenu, il faut le faire chauffer pendant quelque temps dans l'acide chlorhydrique concentré, laisser refroidir, et ajouter une petite quantité d'eau. Cette liqueur acide se trouble au bout d'un certain temps, et laisse déposer un composé d'oxyde d'étain et d'acide sulfurique, lorsqu'on n'a pas lavé à l'eau bouillante pendant un temps suffisant le premier précipité produit par l'acide sulfurique.

L'acide azotique se comporte à très-peu près comme l'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique concentré produit lui-même un précipité blanc, qui contient l'oxyde d'étain combiné avec l'acide chlorhydrique : ce précipité se dissout rapidement quand on le traite par l'eau ; cette nouvelle liqueur ne se trouble pas à la température ordinaire.

Ces actions des acides sont bien différentes pour les dissolutions chlorhydriques préparées dans des conditions diverses : les précipités produits par les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique caractérisent la dissolution de l'oxyde hydraté SnO^2+HO dans l'acide chlorhydrique.

La potasse en dissolution un peu concentrée, ajoutée peu à peu à la liqueur chlorhydrique, produit d'abord un précipité blanc d'oxyde d'étain hydraté, qui se dissout lentement dans un excès d'alcali. La liqueur est opaline pendant quelque temps, elle de-

Digitized by Google

vient tout à fait claire par un repos un peu prolongé. Un grand excès d'alcali donne lieu à un nouveau précipité, qui renferme l'oxyde d'étain combiné avec l'alcali. Ce stannate, insoluble dans une dissolution concentrée de potasse, se dissout rapidement dans l'eau pure : il est précipité de nouveau quand on ajoute à la liqueur du chlorure de potassium, du chlorure de sodium, du sel ammoniac, etc.

La soude se comporte comme la potasse.

Les carbonates alcalins produisent des précipités blancs, à peu près insolubles dans un excès de réactifs : ces précipités paraissent être des stannates acides, peu solubles dans l'eau : lorsqu'on cherche à les laver sur un filtre, les eaux de lavages passent troubles, et entraînent une certaine quantité de stannates alcalins.

L'ammoniaque produit un précipité blanc, qui renferme de l'ammoniaque, et qui n'est pas notablement soluble dans un excès de réactif. On ne parvient à le dissoudre dans l'acide chlorhydrique qu'en faisant chauffer pendant quelques heures dans l'acide concentré, et en ajoutant ensuite une certaine quantité d'eau.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte comme l'ammoniaque.

Les autres caractères généraux ne diffèrent pas sensiblement de ceux que nous avons exposés pour la dissolution de l'étain métallique dans l'eau régale.

Matières organiques. — En présence de l'acide tartrique et d'un certain nombre de matières organiques, il ne se produit pas de précipité par l'ammoniaque, par les alcalis caustiques, par les carbonates alcalins, par les acides azotique, sulfurique, chlorhydrique. On peut même faire chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures, sans qu'il se dépose de l'oxyde d'étain.

Stannates alcalins. — L'oxyde d'étain se comporte comme acide avec les alcalis, et avec tous les oxydes qui ont des propriétés basiques un peu prononcées. On n'a pas à considérer, dans les opérations analytiques, des stannates définis, et nous avons déjà fait connaître quelques-unes des propriétés les plus importantes des composés qu'on peut obtenir en faisant agir les alcalis sur les dissolutions chlorhydriques de l'oxyde d'étain. Nous ajouterons seulement quelques mots sur les stannates alcalins produits par la voie sèche, en fondant l'oxyde d'étain avec les alcalis

Digitized by Google

fixes ou avec les carbonates alcalins, employés en excès convenable.

Oxyde d'étain et alcalis fixes. — Pour obtenir des stannates alcalins de composition définie, il faut opérer de la manière suivante :

On fond l'oxyde d'étain avec la potasse ou avec la soude au creuset d'argent : après refroidissement, on traite la masse fondue par une petite quantité d'eau ; la plus grande partie de l'alcali en excès se dissout ; la partie insoluble contient l'oxyde d'étain combiné avec l'alcali, et un peu d'alcali non combiné. Cette matière se dissout lentement dans l'eau pure : la liqueur est opaline dans les premiers moments ; elle devient claire après quelques heures de repos : elle donne, par évaporation lente, des cristaux de stannate alcalin, retenant par adhérence une petite quantité d'alcali. Ces cristaux sont dissous dans l'eau, la liqueur est évaporée très-lentement, et donne de nouveaux cristaux, qui peuvent être considérés comme contenant seulement le stannate alcalin.

Le stannate ainsi obtenu, traité par l'eau, donne une dissolution avec laquelle on peut étudier les caractères des stannates alcalins.

Exposée à l'air, elle se trouble lentement par l'action de l'acide carbonique ; le précipité contient de l'oxyde d'étain combiné avec une certaine quantité d'alcali, et doit être considéré comme un stannate acide. On obtient le même précipité plus promptement et en quantité plus grande, en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans la dissolution. Le stannate acide est presque insoluble dans l'eau : il passe en partie à travers les pores du papier lorsqu'on cherche à le laver sur un filtre. Il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique ; la liqueur acide n'est pas troublée par l'acide sulfurique.

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique étendu à la dissolution du stannate alcalin, il se produit un précipité blanc gélatineux d'oxyde d'étain hydraté, qui se dissout aisément dans un faible excès d'acide chlorhydrique. La dissolution acide ne se trouble pas par addition d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique, ou d'acide azotique.

Avec les dissolutions des sels neutres formés par les terres alcalines, les terres et les oxydes métalliques, le stannate alcalin

Digitized by Google

produit des précipités de stannates, insolubles dans l'eau, généralement solubles dans l'acide chlorhydrique.

Les stannates d'alumine et de peroxyde de fer, ainsi produits par double décomposition, ne sont pas tout à fait insolubles dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. Lorsqu'on verse de l'ammoniaque en excès dans une liqueur chlorhydrique, contenant de l'alumine ou du peroxyde de fer et de l'oxyde d'étain, la liqueur ammoniacale renferme une quantité très-faible, mais cependant appréciable, des oxydes, toutes les fois que l'alumine ou l'oxyde de fer ne se trouve pas en grand excès relativement à l'oxyde d'étain. C'est là un fait analogue à ceux que nous avons déjà signalés pour les dissolutions acides contenant des sesquioxydes et des acides phosphorique, arsénique, etc.

Oxyde d'étain et carbonates alcalins. — Lorsqu'on fait fondre au rouge vif l'oxyde d'étain mélangé avec une proportion un peu grande de carbonate alcalin, il se dégage de l'acide carbonique, et il se forme un composé de l'oxyde d'étain avec l'alcali. En traitant, après refroidissement, la matière fondue par une petite quantité d'eau, on ne dissout que le carbonate alcalin non décomposé pendant la fusion. La partie indissoute contient du stannate encore mélangé avec un peu de carbonate ; en la traitant par l'eau, on ne dissout pas complétement le stannate, et la liqueur passe opaline à travers le filtre. On ne parvient à dissoudre la totalité du stannate qu'en répétant plusieurs fois la fusion avec un assez grand excès de carbonate alcalin.

Du reste, on n'emploie jamais les carbonates alcalins pour transformer l'oxyde d'étain en stannate soluble dans l'eau, mais bien pour rendre soluble dans l'acide chlorhydrique l'oxyde fortement calciné. On atteint aisément ce résultat en faisant fondre l'oxyde avec trois parties de carbonate alcalin ; après refroidissement, on traite la matière fondue par l'eau, afin de la désagréger et de pouvoir la séparer du creuset ; on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique étendu, et on fait chauffer doucement jusqu'à dissolution totale.

Cette liqueur acide ne se trouble pas par addition d'acide sulfurique, et ses propriétés sont celles de la dissolution qu'on obtient en traitant l'étain par l'eau régale chlorhydrique.

Digitized by Google

§ 2. — Dosage de l'étain.

La détermination de l'étain dans les minerais et dans les produits d'art présente souvent de grandes difficultés, sur lesquelles nous insisterons dans le paragraphe 3. Nous examinerons maintenant un petit nombre de cas particuliers.

Dissolution chlorhydrique. — Considérons d'abord le cas le plus simple, une dissolution chlorhydrique, ne renfermant pas d'acide azotique, contenant l'étain à l'état de protoxyde ou à l'état de bioxyde.

On fait arriver dans la liqueur un courant assez rapide d'hydrogène sulfuré, on étend progressivement d'eau à mesure que le gaz est en plus grand excès, jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus que faiblement acidulée. On bouche la fiole, et on laisse le gaz en excès agir pendant vingt-quatre heures. Après ce temps, on enlève le bouchon ; on vérifie que l'odeur d'hydrogène sulfuré est encore très-forte ; on laisse le gaz se dégager à peu près en totalité, et à la température ordinaire. L'étain est alors entièrement précipité à l'état de sulfure ; la couleur du précipité varie du brun foncé au jaune légèrement brunâtre, suivant l'état chimique de l'étain dans la dissolution chlorhydrique. Le sulfure se rassemble presque toujours très-nettement ; on voit rarement des pellicules de sulfure nager à la surface de la liqueur. Admettons cependant l'existence de ces pellicules.

On décante la liqueur en la faisant passer sur un filtre ; on la remplace par de l'eau pure et froide ; on agite vivement pendant quelques minutes ; on attend que le sulfure soit de nouveau rassemblé ; on lave le filtre à l'eau froide. On continue ainsi le lavage par décantations jusqu'à ce qu'on ait enlevé complétement au sulfure d'étain l'acide chlorhydrique dont il est imprégné. On reçoit alors le sulfure sur le filtre ; on le fait sécher à 100 degrés et on le sépare du papier ; on brûle ce dernier seul, et on réunit les cendres au sulfure.

Il faut ensuite traiter ce mélange, de manière à le transformer en un composé bien défini de l'étain. Nous décrirons plusieurs procédés.

Digitized by Google

Premier procédé. — On transforme le sulfure en oxyde par grillage sous le moufle, en prenant des précautions analogues à celles que nous avons recommandées pour la transformation du sulfure de zinc en oxyde.

On place le sulfure d'étain dans une capsule de porcelaine tarée d'avance, recouverte d'une plaque de porcelaine ou d'une feuille de platine : on chauffe très-progressivement sous le moufle jusqu'au rouge sombre. L'oxydation se fait alors avec lenteur, en présence d'une quantité d'air très-limitée ; le soufre est entièrement expulsé à l'état d'acide sulfureux ; il ne reste dans la capsule que de l'oxyde d'étain. Cet oxyde n'a pas une composition définie, et on ne parvient pas à le transformer en totalité en bioxyde en le chauffant longtemps sous le moufle, après avoir enlevé la feuille de platine.

Après une heure de grillage au rouge sombre dans la capsule couverte, le soufre est certainement expulsé ; on retire la capsule et on la laisse se refroidir ; on imprègne l'oxyde d'étain d'acide azotique concentré ; on fait chauffer de nouveau, et très-lentement, au rouge sombre, pendant dix minutes ou un quart d'heure. L'étain se trouve alors à l'état de bioxyde ; on le pèse dans la capsule. On obtient ainsi un dosage assez exact.

Le nombre obtenu est au contraire fort incertain lorsqu'on néglige les précautions que nous venons de recommander. Lorsque le sulfure a été mal lavé, il se forme du chlorure d'étain pendant la dessiccation et pendant le grillage. Lorsqu'on effectue l'opération dans une capsule ouverte, il se produit de l'acide sulfurique, qu'on n'enlève pas à l'oxyde d'étain, même en terminant le grillage à une température beaucoup plus élevée que le rouge sombre.

Ces deux causes d'erreur sont de sens contraires ; elles peuvent être écartées toutes les deux par les soins apportés au lavage du sulfure et à son grillage.

Second procédé. — On peut obtenir la transformation du sulfure en oxyde, en faisant agir la vapeur d'eau au rouge sombre.

On place le sulfure, préalablement porphyrisé, dans une nacelle en porcelaine exactement tarée ; on introduit la nacelle dans un tube de porcelaine, dans lequel on fait passer de la vapeur d'eau. On chauffe lentement au rouge sombre, et on continue l'opération tant qu'il y a dégagement appréciable d'hydrogène sulfuré ;

Digitized by Google

il est même prudent de faire agir encore la vapeur d'eau pendant au moins un quart d'heure, à partir du moment où une bande de papier imprégné d'acétate de plomb n'est plus noircie par la vapeur qui sort du tube.

On retire la nacelle, et on la pèse : l'augmentation de poids donne le poids de l'oxyde d'étain ; on peut obtenir pour le métal une approximation quelquefois suffisante en admettant que l'oxyde se rapporte à la formule Sn^3O^4. Cependant, la composition de l'oxyde d'étain, ainsi produit par l'action de la vapeur sur le sulfure, est un peu variable, et il est prudent de transformer cet oxyde en bioxyde.

Lorsque la nacelle est tout à fait froide, on imprègne d'acide azotique la matière contenue ; on chauffe très-lentement au rouge sombre, sous le moufle ; on pèse après refroidissement. L'étain est alors à l'état de bioxyde, et l'augmentation de poids de la nacelle permet d'obtenir pour l'étain un nombre très-exact.

Ce procédé offre un inconvénient assez grave : il oblige à monter un appareil, et à faire passer la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine ; le tube se casse assez fréquemment lorsque l'opérateur n'a pas une grande habitude de ce genre d'expériences. Cet inconvénient est compensé par la certitude du dosage : dans un courant de vapeur d'eau, il ne se produit jamais d'acide sulfurique, tandis que par le grillage sous le moufle on évite difficilement la formation d'une petite quantité de cet acide.

Troisième procédé. — On mélange intimement le sulfure d'étain avec environ la moitié de son poids de soufre pulvérisé : on introduit le mélange dans un creuset de porcelaine exactement taré ; on recouvre la surface d'un peu de fleur de soufre. On met le creuset de porcelaine dans un creuset de terre ; on remplit de fragments de charbon l'intervalle compris entre les deux couvercles. On chauffe lentement dans un four de calcination, de manière à porter le creuset de porcelaine un peu au-dessus du rouge sombre. On le maintient pendant environ dix minutes à ce degré de chaleur ; on chauffe ensuite au rouge pendant trois ou quatre minutes.

On retire le creuset du feu ; quand il est tout à fait froid, on enlève le creuset de porcelaine, et on le pèse. On considère l'augmentation de poids comme se rapportant au sulfure SnS, qui contient 78,55 pour 100 d'étain.

Digitized by Google

Ce procédé de dosage est assez délicat ; les sulfures d'étain ne sont ramenés à cette composition définie, SnS, qu'au-dessus du rouge sombre, et le protosulfure donne des vapeurs très-appréciables au rouge. On est donc toujours exposé, soit à perdre de l'étain par volatilisation du sulfure, soit à laisser combiné avec l'étain une proportion de soufre plus forte que celle qui est contenue dans le protosulfure. L'exactitude du dosage dépend donc exclusivement de l'habitude acquise par l'opérateur dans la conduite du feu.

Il ne faudrait pas chauffer le sulfure d'étain dans un courant d'hydrogène sulfuré sec, car le sulfure d'étain est très-volatil dans un courant gazeux, et on perdrait certainement une proportion très-notable de l'étain.

Dissolution chlorhydrique contenant des alcalis, etc. — On peut encore suivre la marche que nous venons d'indiquer pour la précipitation et pour le dosage de l'étain, lorsque la liqueur chlorhydrique contient de l'acide phosphorique, des alcalis, des terres alcalines, ou des oxydes dont les métaux ne sont pas précipités à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré, agissant sur une liqueur acide.

Il faut seulement faire grande attention au lavage du sulfure d'étain, car il retient longtemps par adhérence une partie de tous les sels solubles que renferme la liqueur ; on n'arrive à obtenir le sulfure d'étain suffisamment pur qu'en prolongeant beaucoup les lavages. Quelquefois même il est nécessaire de dissoudre dans l'acide chlorhydrique le sulfure déjà bien lavé, et de recommencer la précipitation par l'hydrogène sulfuré, ainsi que les lavages par décantations.

Lorsque les opérations sont faites avec les soins convenables, on obtient la détermination suffisamment exacte de l'étain ; mais il n'en est pas toujours de même pour les autres corps que contient la dissolution proposée. Ainsi, par exemple, s'il fallait doser les alcalis après la séparation du sulfure d'étain, on serait obligé d'expulser l'hydrogène sulfuré, de filtrer pour séparer le soufre, d'évaporer un volume énorme de liqueur chlorhydrique, afin de peser les chlorures alcalins. Dans l'évaporation de la liqueur on perdrait certainement une proportion très-appréciable d'alcalis.

Digitized by Google

Dissolution régale. — Lorsque l'étain est contenu dans une dissolution régale renfermant une quantité un peu grande d'acide azotique, il est impossible d'employer l'hydrogène sulfuré pour la précipitation ; il faut alors se servir du sulfhydrate d'ammoniaque comme agent de sulfuration. Nous décrirons les opérations, en supposant que la dissolution régale renferme du zinc, du fer et de l'étain.

On sature les acides par l'ammoniaque, on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque en assez grand excès ; on agite vivement, et on bouche la fiole. Tous les métaux passent à l'état de sulfures ; les sulfures de fer et de zinc sont insolubles, et se rassemblent lentement, en entraînant presque toujours un peu de sulfure d'étain en combinaison ; le sulfure d'étain est presque entièrement dissous à l'état de sulfostannate.

On laisse la fiole en repos jusqu'à ce que les sulfures de fer et de zinc soient nettement rassemblés, et jusqu'à ce que la liqueur ait perdu la teinte verdâtre, qu'elle doit à un peu de sulfure de fer, qui souvent reste pendant plusieurs jours en suspension. On décante alors la liqueur ; on la remplace par du sulfhydrate un peu étendu : on agite vivement pendant plusieurs minutes ; on attend de nouveau que les sulfures de fer et de zinc soient nettement rassemblés.

On continue ainsi les lavages par décantations jusqu'à ce qu'on puisse espérer d'avoir enlevé aux sulfures de fer et de zinc la totalité du sulfure d'étain combiné et du sulfosel dont ils sont imprégnés. L'habitude de ces opérations peut seule indiquer à quel moment il convient de s'arrêter ; nous pouvons dire seulement qu'il faut multiplier les décantations, et employer du sulfhydrate moins étendu, lorsque la liqueur proposée contient beaucoup de fer et en même temps une assez forte proportion d'étain.

Lorsque la dissolution renferme un poids un peu grand de zinc, on ne peut pas enlever au sulfure de zinc la totalité du sulfure d'étain, même en multipliant les décantations. Il faut opérer comme nous l'avons dit déjà plusieurs fois pour des cas analogues : après avoir fait trois ou quatre lavages par décantations, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique un peu concentré ; on recommence la précipitation par l'ammoniaque et par le sulfhydrate, et les lavages par décantations.

Nous avons indiqué précédemment de quelle manière on doit

Digitized by Google

traiter les sulfures de fer et de zinc ; nous nous occuperons seulement des liqueurs qui contiennent le sulfure d'étain à l'état de sulfosel, dissous dans le sulfhydrate. Le volume des liqueurs et la proportion du sulfhydrate sont presque toujours énormes.

On décompose progressivement le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu, en évitant tout excès d'acide ; on attend que l'hydrogène sulfuré se soit dégagé à la température ordinaire, et que le précipité de soufre et de persulfure d'étain soit nettement rassemblé ; on le lave par décantations avec de l'eau pure.

Les premières liqueurs, chargées d'une forte proportion de sel ammoniac, deviennent promptement claires ; mais, dès la troisième ou dès la quatrième décantation, la proportion du sel ammoniac devient très-faible, le soufre libre, et même une partie du sulfure d'étain restent longtemps en suspension.

Il est convenable de faire passer à travers un filtre les premières liqueurs, car il y a fréquemment à la surface du liquide des pellicules de soufre retenant un peu de sulfure d'étain ; quant aux liqueurs troubles, leur filtration est indispensable.

On reconnaît le moment auquel on peut arrêter le lavage au caractère suivant : on fait chauffer une partie des dernières liqueurs décantées, afin que le soufre en suspension puisse se rassembler promptement ; on décante de nouveau la liqueur claire ; on l'acidule par l'acide azotique, et on ajoute un peu d'azotate d'argent. Tant que ce réactif donne un précipité, ou même un trouble léger, il faut continuer de laver le sulfure d'étain. On ne peut cesser le lavage qu'au moment où l'azotate d'argent ne fait plus reconnaître la plus faible trace d'acide chlorhydrique dans la liqueur décantée. On n'atteint ordinairement ce résultat qu'après avoir fait au moins douze décantations, en employant chaque fois de 2 à 3 litres d'eau.

On reçoit le sulfure d'étain sur le filtre ; on le lave encore pendant quelque temps avec de l'eau bouillante ; on fait sécher à 100 degrés ; on sépare le mieux possible le précipité du papier ; on brûle ce dernier dans une capsule de porcelaine ; on réunit les cendres au sulfure.

On traite ensuite le sulfure par l'un des trois procédés que nous avons décrits ; on pèse le bioxyde ou le protosulfure d'étain. Il est généralement préférable de peser l'étain à l'état de protosulfure ; le grillage sous le moufle et le traitement par la vapeur

Digitized by Google

d'eau sont rendus un peu difficiles par la forte proportion de soufre libre qui est mélangé de sulfure d'étain.

Nous avons beaucoup insisté sur le lavage du sulfure d'étain, nous devons en dire le motif : lorsqu'on calcine le sulfure incomplètement lavé, retenant encore un peu de sel ammoniac, il se volatilise une quantité fort appréciable de chlorure d'étain, et cette volatilisation a lieu quel que soit le procédé de dosage, calcination avec du soufre, grillage sous le moufle, oxydation par la vapeur d'eau.

La perte d'étain qui provient de la formation du chlorure est cependant moins forte quand on calcine le sulfure déjà mélangé de soufre avec addition de la moitié de son poids de soufre pulvérisé. C'est là encore un motif pour faire préférer le dosage de l'étain à l'état de protosulfure.

Il ne faut pas accorder une trop grande confiance à la présence du soufre en grand excès pour prévenir la formation du chlorure d'étain. En calcinant dans un creuset de porcelaine le sulfure mal lavé, mélangé avec son poids de soufre pulvérisé, on arrive fréquemment à la volatilisation totale de l'étain à l'état de chlorure. Le lavage parfait du sulfure d'étain est donc la partie la plus importante de toutes les opérations.

Étain. — Nickel. — Cobalt. — Cuivre. — Les deux méthodes que nous venons de décrire ne sont pas applicables à la séparation de l'étain d'avec le cobalt, le nickel et le cuivre : nous avons déjà parlé de la séparation de ces métaux dans le chapitre XIII ; les détails que nous avons donnés nous permettent d'abréger maintenant les explications. Considérons seulement la détermination de l'étain dans deux cas différents :

1° Un alliage contenant les quatre métaux ;

2° Une liqueur chlorhydrique contenant seulement l'étain, le nickel et le cobalt.

1° *Alliage de cuivre, de cobalt, de nickel et d'étain.*—On attaque l'alliage par l'acide azotique un peu étendu ; on ajoute de l'acide sulfurique ; on évapore lentement à sec, en chauffant progressivement au rouge sombre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs blanches d'acide sulfurique. Après refroidissement, on traite par l'eau ; les sulfates de cuivre, de nickel et de cobalt se

Digitized by Google

dissolvent à peu près en totalité; l'oxyde d'étain reste nettement insoluble, combiné avec l'acide sulfurique.

On lave l'oxyde d'étain seulement par décantations ; on l'imprégne d'acide sulfurique ; on répète la calcination au rouge sombre et le traitement par l'eau. On fait passer l'oxyde d'étain indissous sur un filtre ; on fait sécher à 100 degrés ; on sépare l'oxyde du papier ; on brûle ce dernier sous le moufle dans une capsule de porcelaine exactement tarée. On peut toujours craindre la réduction partielle de l'oxyde d'étain, qui est adhérent au filtre ; on prévient cette réduction en imprégnant le papier d'acide azotique concentré avant de le brûler. On réunit l'oxyde d'étain aux cendres du filtre ; on calcine au rouge vif pendant une demi-heure ; on pèse après refroidissement.

En prenant l'augmentation de poids de la capsule comme représentant le poids du bioxyde d'étain, on obtient pour le métal seulement une approximation ; l'oxyde fortement calciné retient encore de l'acide sulfurique. L'approximation est presque toujours suffisante, ou plutôt on s'en contente généralement à cause de la longueur des opérations qu'il faut faire pour obtenir une détermination plus exacte.

Il faut, en effet, mélanger l'oxyde d'étain avec trois parties de carbonate de soude pur, faire fondre le mélange au creuset de platine, traiter la matière fondue par l'acide chlorhydrique, précipiter l'étain à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, laver le sulfure par de nombreuses décantations, et procéder enfin à la pesée du protosulfure ou du bioxyde d'étain.

2° *Liqueur chlorhydrique contenant des oxydes d'étain, de nickel et de cobalt.* — On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide ; on étend progressivement d'eau ; on laisse d'abord le gaz agir en excès pendant vingt-quatre heures et ensuite se dégager lentement à la température ordinaire ; on lave le précipité par décantations.

Les liqueurs décantées contiennent une partie seulement du cobalt et du nickel ; le sulfure d'étain est accompagné d'une certaine quantité de sulfures de nickel et de cobalt. On fait passer les sulfures dans une capsule de porcelaine ; on les attaque par l'acide azotique ; on ajoute un peu d'acide sulfurique ; on évapore à sec, en chauffant progressivement au rouge sombre ; après refroidissement, on traite par l'eau.

Digitized by Google

Il suffit ordinairement d'une seule calcination des sulfates, d'un seul traitement par l'eau, pour dissoudre la totalité des sulfates de nickel et de cobalt. On calcine l'oxyde d'étain et on le pèse ; ou bien on transforme cet oxyde en protosulfure par la série des opérations que nous avons exposées précédemment.

Silicates contenant de l'oxyde d'étain. — La détermination de l'étain dans les silicates, par exemple dans les scories, ne présente pas des difficultés exceptionnelles, mais il est presque impossible de déterminer exactement la silice ; nous exposerons ces difficultés dans le paragraphe 4 ; nous ne considérerons ici que le dosage de l'étain dans un silicate attaquable par l'acide chlorhydrique, contenant comme bases l'alumine, l'oxyde de fer et l'oxyde d'étain.

On attaque le silicate porphyrisé par l'acide chlorhydrique, en faisant chauffer à 50 ou à 60 degrés. Lorsque la décomposition paraît être complète, on ajoute un peu d'acide tartrique ; on étend de beaucoup d'eau, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré ; on laisse le gaz en excès se dégager à la température ordinaire, et on lave la partie insoluble et le précipité par décantations. Cette matière est un mélange de silice et de sulfure d'étain.

On la met en digestion pendant vingt-quatre heures dans le sulfhydrate, qui dissout le sulfure d'étain ; on lave la silice par décantations avec de l'eau chargée d'un peu de sulfydrate. On procède ensuite à la précipitation du sulfure d'étain, à son lavage et à la pesée, soit du protosulfure, soit de l'oxyde d'étain, en suivant la marche et en prenant les précautions que nous avons précédemment indiquées.

Étain et tungstène. — Les minerais d'étain contiennent fréquemment du wolfram, et l'étain métallique renferme souvent des traces, quelquefois même une proportion appréciable de tungstène ; la détermination de ce métal présente de grandes difficultés, en raison de la faible proportion qu'il s'agit d'évaluer ; le dosage de l'étain lui-même peut rarement être fait avec une exactitude suffisante.

Considérons ici un alliage des deux métaux, renfermant très-peu de tungstène. On attaque un poids un peu fort, de 9 à 10 grammes, de l'alliage par l'acide azotique ; on évapore à sec dans une

Digitized by Google

capsule de platine ; on chauffe le résidu au-dessus du rouge sombre, et on pèse. On obtient ainsi la somme des poids de l'acide tungstique et du bioxyde d'étain.

On soumet la matière à l'action de l'hydrogène pur et sec, en chauffant seulement au rouge sombre. Après refroidissement dans l'hydrogène, on traite la matière par l'acide chlorhydrique étendu. L'acide dissout seulement l'étain métallique, et laisse indissous l'oxyde de tungstène.

Après avoir lavé cet oxyde, on le traite de nouveau par l'hydrogène, mais en faisant chauffer au rouge très-vif ; on pèse le tungstène métallique, après refroidissement dans l'hydrogène.

On précipite l'étain qui a été dissous par l'acide chlorhydrique, en faisant arriver un courant d'hydrogène sulfuré ; on lave le sulfure et on pèse le protosulfure ou le bioxyde d'étain.

On compare ensuite le nombre obtenu pour l'étain avec ceux auxquels on arrive par différence, en comparant le poids du tungstène métallique et le poids de l'acide tungstique correspondant, avec le poids de l'alliage et avec celui de l'oxyde d'étain et de l'acide tungstique. Cette comparaison permet quelquefois de reconnaître si la séparation des deux métaux a été faite à peu près nettement.

Le procédé de séparation que nous venons d'exposer laisse beaucoup à désirer. L'acide tungstique est trop aisément réductible par l'hydrogène pour qu'on puisse le ramener avec certitude seulement à l'état d'oxyde. Pour peu que la chaleur soit trop forte, on obtient du tungstène métallique qui se combine avec l'étain. En traitant ensuite la matière par l'acide chlorhydrique étendu, on n'arrive pas à séparer nettement l'étain ; l'acide dissout au moins une partie du tungstène qui a formé de nouveau un alliage.

Ce procédé, très-imparfait, est le seul qu'on puisse employer ; les autres méthodes qui ont été proposées conduisent à des résultats encore plus inexacts.

Etain. — Arsenic. — Antimoine. — On doit fréquemment analyser des alliages qui contiennent de l'étain et de l'antimoine, et dans lequels l'arsenic peut se trouver en faible proportion.

On a aussi à rechercher la présence de très-petites quantités

Digitized by Google

d'arsenic et d'antimoine dans l'étain métallique, dans des alliages, ou dans divers produits d'art contenant de l'étain.

Nous ne pouvons pas examiner tous les cas particuliers qui peuvent se présenter, nous exposerons seulement de quelle manière il convient de procéder :

1° Pour constater et pour évaluer approximativement quelques dix millièmes d'arsenic et d'antimoine dans un alliage ;

2° Pour séparer et pour doser avec une approximation suffisante des quantités un peu fortes d'arsenic, d'étain et d'antimoine, dissous à l'état de sulfosels dans le sulfhydrate.

1° Recherche de très-petites quantités d'arsenic et d'antimoine. — On attaque l'alliage proposé par l'eau régale, on ajoute une dissolution chlorhydrique de peroxyde de fer, contenant de 0gr,25 à 0gr,30 de l'oxyde ; on sature par l'ammoniaque, on lave le précipité à l'eau bouillante, on le traite par l'acide sulfurique pur, et on essaye le liquide dans l'appareil de Marsh. On compare les taches à celles qui sont produites par des poids déterminés d'arsenic et d'antimoine, ce qui permet d'évaluer approximativement la proportion des deux corps.

On cherche ensuite à reconnaître si les taches contiennent l'arsenic et l'antimoine, et quel est celui des deux corps qui se trouve en proportion dominante. C'est là le procédé général, dont nous avons déjà très-souvent décrit l'application ; la présence de l'étain n'apporte pas de modification aux détails de l'opération.

2° Séparation et dosage de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain. — Nous supposons les sulfosels dissous dans le sulfhydrate ; nous devons admettre que le sulfhydrate est en excès très-grand, ce qui arrive dans la plupart des analyses lorsqu'on emploie ce réactif pour séparer l'étain, l'arsenic et l'antimoine des métaux qui forment des sulfures insolubles dans le sulfhydrate, par exemple du plomb et du fer.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu, en évitant tout excès d'acide ; on laisse l'hydrogène sulfuré se dégager lentement à la température ordinaire ; on lave le précipité par décantations, de manière à lui enlever la totalité du sel ammoniac dont il est imprégné ; on le reçoit sur un filtre pesé d'avance, on le fait sécher à 100 degrés et on le pèse. On répète

Digitized by Google

la dessiccation jusqu'à ce que deux pesées successives accusent le même poids.

En retranchant le poids du filtre, on obtient avec une certaine approximation la somme des poids des sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain, et du soufre libre dont la proportion est très-forte. On sépare le mieux possible le précipité du papier, on broie longtemps dans un mortier d'agate les sulfures séparés du filtre, afin de rendre le mélange parfaitement homogène; on fait de nouveau sécher à 100 degrés et on pèse.

On ne peut opérer que sur la matière détachée du filtre, et les diverses pesées sont nécessaires pour qu'on puisse rapporter au mélange total de soufre libre et de sulfures, les résultats qui seront obtenus sur des fractions de ce mélange. Ainsi que nous l'avons déjà dit, on est obligé de négliger une cause d'erreur, qui peut avoir dans certains cas une importance appréciable; le soufre libre et les divers sulfures adhèrent très-inégalement au papier, et on admet cependant que la matière qu'on sépare du filtre a la même composition que le précipité lui-même.

On traite la matière par l'acide chlorhydrique un peu concentré, en faisant chauffer très-progressivement jusque vers 60 degrés; on recueille l'hydrogène sulfuré qui se dégage dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre. On dose le soufre dans le précipité de sulfure de cuivre; ce dosage donne le poids du soufre qui a été dégagé à l'état d'hydrogène sulfuré par la décomposition des sulfures d'étain et d'antimoine.

Le sulfure d'arsenic n'est pas sensiblement attaqué par l'acide chlorhydrique. On a dans la fiole une liqueur acide contenant l'étain et l'antimoine, et une matière indissoute, qui est un mélange de soufre libre et de sulfure d'arsenic.

On lave cette matière par décantations avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, contenant un peu d'acide tartrique. On lave enfin avec de l'eau pure lorsqu'on est certain d'avoir enlevé à la matière insoluble les chlorures d'antimoine et d'étain dont elle est imprégnée. On reçoit sur un filtre pesé d'avance le mélange de soufre libre et de sulfure d'arsenic, on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau. On dose le soufre sur 1 gramme de la matière; on évalue l'arsenic par différence.

Lorsque l'arsenic n'est pas en quantité un peu forte, on attaque par l'eau régale une autre portion du mélange de soufre et de

Digitized by Google

sulfure d'arsenic, et on fait l'évaluation de l'arsenic par l'appareil de Marsh.

On obtient ainsi : l'arsenic ; le soufre dégagé à l'état d'hydrogène sulfuré par l'acide chlorhydrique ; le soufre demeuré dans la partie insoluble. On peut en déduire par différence la somme des poids de l'antimoine et de l'étain.

L'antimoine et l'étain sont en dissolution dans l'acide chlorhydrique ; la liqueur est très-étendue, elle contient un peu d'acide tartrique; on doit d'abord précipiter les deux métaux par l'hydrogène sulfuré, et laver les sulfures par décantations. On peut ensuite choisir entre deux méthodes :

1° Déterminer l'antimoine seul, évaluer l'étain par différence ;

2° Faire le dosage de l'étain, évaluer l'antimoine par différence.

1° *Dosage de l'antimoine.*—On dissout les sulfures dans l'acide chlorhydrique un peu concentré, on sépare le soufre insoluble, on plonge un barreau d'étain dans la liqueur, et on le laisse agir pendant au moins vingt-quatre heures à 30 ou 35 degrés. L'antimoine est lentement précipité à l'état métallique, sous forme d'une poudre noirâtre qui adhère très-peu à l'étain.

On reçoit cette matière sur un filtre pesé d'avance, on la lave le plus rapidement possible avec de l'eau pure, on fait sécher à 100 degrés et on pèse.

On admet que l'augmentation de poids du filtre représente l'antimoine métallique.

L'antimoine à l'état pulvérulent s'oxyde très-aisément pendant les lavages et pendant la dessiccation; cette oxydation est une cause d'erreur qu'il est facile d'éviter. On sépare l'antimoine du papier, on brûle ce dernier dans une capsule de porcelaine exactement tarée, on ajoute l'antimoine aux cendres du filtre, on traite par l'acide azotique étendu, on évapore lentement à sec, on chauffe sous le moufle très-progressivement jusqu'au rouge, on pèse la capsule après refroidissement. L'augmentation de poids se rapporte au composé Sb^2O^4. D'après le poids obtenu, on calcule l'antimoine métallique.

Le dosage est encore fort incertain ; l'étain ne précipite pas les dernières traces de l'antimoine ; on ne parvient pas à enlever au barreau d'étain la totalité du précipité sans détacher quelques parcelles d'étain ; l'antimoine pulvérulent retient un peu d'étain,

Digitized by Google

lorsque les lavages sont faits seulement avec de l'eau pure ; on dissout une partie de l'antimoine lorsqu'on commence les lavages avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ou par l'acide tartrique.

Ces diverses causes d'erreur ne peuvent pas être complétement écartées, et on ne peut considérer le nombre obtenu pour l'antimoine que comme une approximation, plus ou moins douteuse suivant l'habileté de l'opérateur.

2° *Dosage de l'étain.* — On place les deux sulfures d'étain et d'antimoine dans une nacelle de porcelaine exactement tarée ; on introduit la nacelle dans un tube de porcelaine dans lequel on fait arriver un courant de vapeur d'eau, on chauffe lentement au rouge sombre. Lorsqu'il n'y a plus de dégagement d'hydrogène sulfuré, on élève la température au rouge, pendant dix ou quinze minutes.

L'antimoine et le soufre sont entièrement expulsés ; l'étain reste seul dans la nacelle à l'état d'oxyde. On imprégne l'oxyde d'étain d'acide azotique, on fait chauffer lentement au rouge, on pèse après refroidissement. L'augmentation de poids de la nacelle donne le poids du bioxyde d'étain, ce qui permet de calculer avec exactitude la proportion de l'étain.

Observation. — On voit, d'après ce qui précède, qu'il est possible d'évaluer ou de doser avec une approximation suffisante : le poids total du soufre libre et des sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain ; le soufre total ; l'arsenic ; l'étain. Le dosage direct de l'antimoine donne au contraire un nombre incertain.

Il est donc convenable de faire deux séries d'opérations : dans la première, on détermine, comme nous venons de l'exposer, le poids total du soufre et des sulfures, le soufre, l'arsenic, l'antimoine et l'étain, par différence ; on précipite l'antimoine par une lame d'étain. Dans la seconde, on traite le mélange de soufre et de sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain, par la vapeur d'eau ; on pèse l'étain à l'état de bioxyde.

On fait ensuite la comparaison des deux nombres qui sont obtenus séparément pour l'étain et l'antimoine, à la somme des poids des deux métaux, évaluée par différence dans la première série des opérations ; on corrige, s'il y a lieu, la détermination de l'antimoine. La seconde série des opérations n'exige pas beaucoup de temps, car il est inutile de séparer le sulfure d'arsenic

Digitized by Google

avant de faire agir la vapeur d'eau ; l'arsenic est expulsé plus facilement encore que l'antimoine.

§ 3. — Minéraux de l'étain.

L'étain ne forme que deux espèces minérales, l'*étain pyriteux* et l'*oxyde*. La première est assez rare et ne peut pas être utilisée dans la métallurgie ; la seconde constitue les minerais d'étain, exploités dans un petit nombre de localités. Nous ne dirons que peu de mots sur l'étain pyriteux.

ÉTAIN PYRITEUX.

Ce minéral a été trouvé à *Huel-Rock* (Cornouailles) dans un filon puissant qui contient en outre des pyrites de fer, de la blende, etc. ; on l'a signalé à *Zinnwald* (Erzgebirge) dans des filons de blende et de galène. Il se présente en grains, en veinules et en veines, avec la texture cristalline. Sa couleur varie du gris foncé au gris jaunâtre, il a l'éclat métallique ; sa densité varie de 4,30 à 4,522. Il est assez dur, mais on le pulvérise avec facilité. Il est très-difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique ; l'eau régale le dissout très-rapidement.

L'étain pyriteux contient des sulfures d'étain, de fer, de cuivre, de zinc ; d'après les analyses qui ont été faites, on peut admettre que l'espèce minérale est une combinaison du sulfure d'étain avec les sulfures de fer et de cuivre, $2SnS^2 + (Cu^2S + 2FeS)$, et qu'elle est souvent mélangée d'une manière intime avec de la blende, avec de la pyrite de fer, avec du cuivre pyriteux.

La formule que nous venons d'écrire n'est pas celle qui est admise en minéralogie ; plusieurs savants distingués admettent que le fer et l'étain sont à l'état de sesquisulfures. L'analyse ne peut donner que les proportions du soufre et des métaux ; elle ne donne aucune indication sur l'état de combinaison du soufre avec les métaux et des sulfures entre eux. On ne peut poser une formule qu'en faisant une hypothèse sur le mode de formation du minéral.

L'hypothèse qui nous paraît la plus probable est le dépôt par des eaux minérales chargées d'hydrogène sulfuré, tenant les sul-

Digitized by Google

fures métalliques en dissolution, grâce à une pression un peu élevée. Le dépôt a été produit par la diminution de la pression à une certaine profondeur au-dessous de la surface. Dans ce mode de dépôt, les sulfures ont dû former des sulfosels contenant l'étain à l'état de sulfuration qui répond au maximum d'énergie acide, le fer et le cuivre au degré de sulfuration qui correspond à la plus grande énergie basique.

OXYDE D'ÉTAIN.

L'oxyde d'étain est exploité principalement dans le Cornouailles, en Saxe et en Bohême ; on en connaît des gisements importants en France, mais ils n'ont pas encore été mis en exploitation régulière. L'oxyde d'étain se présente dans des conditions très-différentes : en filons, ou bien en veinules et en mouches pénétrant dans les roches encaissantes à une certaine distance des filons eux-mêmes ; en alluvions.

Les filons sont connus dans le granite, dans le gneiss, dans les micaschistes, dans les roches porphyriques. Ils contiennent l'oxyde d'étain en cristaux très-nets, en veines ou en veinules à texture cristalline, en veines ou en masses à texture compacte, terreuse, fibreuse. L'oxyde d'étain renferme presque toujours une notable proportion d'oxyde de fer en mélange intime ; il est fréquemment accompagné de wolfram, de fer titané, de topaze, de spath-fluor, de mica et de divers sulfures métalliques, notamment de pyrite arsenicale, de cuivre pyriteux et de blende. La gangue terreuse la plus ordinaire des filons est le quartz d'un blanc laiteux.

L'étain d'alluvion a été signalé dans quelques vallées et sur les bords de la mer, à proximité des filons ; il provient de la destruction des crêtes des filons par les agents atmosphériques et du lavage des débris par les eaux. Ce minerai est ordinairement en grains assez petits, cristallins, accompagnés de fer oxydé, de fer titané et d'un peu de wolfram ; il ne renferme pas de sulfures métalliques, et donne ordinairement au traitement métallurgique du métal de qualité supérieure.

Les cristaux d'oxyde d'étain sont fréquemment très-nets ; leur forme primitive est le prisme droit à base carrée ; la forme la plus ordinaire est le prisme surmonté d'un pointement très-obtus

Digitized by Google

à quatre faces, ou d'un pointement à huit faces. Les cristaux sont assez fréquemment maclés, par l'accouplement de deux prismes parallèlement à l'une des faces verticales ; dans les cristaux maclés, on distingue presque toujours un angle rentrant (*bec d'étain*) qui caractérise très-nettement le minéral.

La dureté de l'oxyde d'étain est presque aussi grande que celle du quartz ; sa densité varie de 6,30 à 7,10. La couleur paraît dépendre principalement de la proportion de l'oxyde de fer qui est mélangé intimement ou combiné avec l'oxyde d'étain. Quelques cristaux sont presque blancs, mais généralement la couleur varie du brun jaunâtre au brun presque noir.

L'oxyde d'étain a presque les mêmes propriétés chimiques que l'oxyde artificiel fortement calciné ; il est à peine attaquable par l'acide chlorhydrique très-concentré et par l'acide sulfurique ; il est réduit avec une grande facilité par l'hydrogène et par le charbon.

La composition de l'oxyde d'étain, séparé par triage de tous les minéraux qui ne sont pas intimement mélangés avec lui, présente de très-grandes variations. Dans quelques cristaux peu colorés, l'analyse indique seulement quelques millièmes d'oxyde de fer, et donne pour l'oxygène et pour l'étain des nombres qui répondent presque exactement à la formule SnO^2. Pour d'autres cristaux très-nets, colorés en brun plus ou moins foncé, la proportion d'oxyde de fer s'élève jusqu'à 15 pour 100.

Quelques cristaux, contenant de 1 à 2 pour 100 d'oxyde de fer, paraissent contenir un autre oxyde d'étain ; en dosant l'oxygène, le fer et l'étain, et en calculant l'oxygène combiné au fer d'après la formule du sesquioxyde, on arrive pour l'oxygène et pour l'étain à des nombres qui sont assez bien représentés par la formule Sn^3O^4. Bien que l'oxygène de l'oxyde d'étain soit ainsi évalué par différence, et d'après l'hypothèse que le fer est entièrement à l'état de peroxyde, on n'en doit pas moins considérer la composition de l'oxyde d'étain comme établie avec une certitude suffisante.

Les dosages du fer et de l'oxygène sont faits très-rigoureusement ; celui de l'étain est peut-être un peu moins exact, mais il peut être vérifié soit par la comparaison du poids du minéral avec les nombres obtenus pour le fer et pour l'oxygène, soit par la répétition du dosage ; l'hypothèse faite sur l'état chimique du fer

Digitized by Google

est presque certaine. Nous considérons donc comme démontrée l'existence du sesquioxyde d'étain comme minéral; il reste à constater les différences de forme cristalline que peuvent présenter les cristaux de bioxyde et de sesquioxyde.

La teneur des minerais exploités est extrêmement variable, la nature et la proportion des minéraux étrangers qui accompagnent l'oxyde d'étain sont elles-mêmes très-différentes dans les divers lots de minerais provenant d'une même exploitation; nous devons renoncer à citer des exemples numériques, qui ne pourraient donner que des indications erronées sur la composition des minerais.

Analyse. — Nous indiquerons de quelle manière on doit procéder à l'analyse d'un échantillon choisi, contenant seulement des oxydes d'étain et de fer, et à l'examen d'un minerai renfermant l'oxyde d'étain mélangé avec des minéraux divers.

Analyse d'un échantillon choisi. — On doit déterminer exactement l'oxygène, le fer et l'étain, afin de pouvoir établir la composition minéralogique.

On soumet 3 grammes du minéral porphyrisé à l'action de l'hydrogène pur et sec; on fait chauffer au rouge sombre pendant une heure environ ; on élève ensuite la température au rouge vif pendant dix minutes ou un quart d'heure; on laisse refroidir dans l'hydrogène; on pèse la nacelle contenant le fer et l'étain métalliques. La tare de la nacelle doit avoir été prise avant l'expérience; du nombre obtenu on peut donc déduire avec une grande exactitude le poids des deux métaux et celui de l'oxygène qui leur était combiné.

On dissout le fer et l'étain dans l'eau régale très-chlorhydrique, étendue d'eau. On fait arriver de l'hydrogène sulfuré, et on ajoute une quantité d'eau suffisante pour que l'étain puisse être entièrement précipité à l'état de sulfure; on lave le précipité par décantations; on pèse l'étain à l'état de protosulfure ou à l'état de bioxyde.

On concentre par évaporation lente les liqueurs décantées ; on sépare par filtration le soufre qui se dépose; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, et on précipite l'oxyde par l'ammoniaque. On pèse le peroxyde de fer calciné, et on calcule le fer contenu.

Digitized by Google

On compare le nombre obtenu pour le fer à la somme des poids des deux métaux, et on en déduit l'étain par différence. Cette détermination donne un nombre plus exact que celui qui provient de la pesée du protosulfure ou du bioxyde d'étain. En comparant le poids du peroxyde de fer au poids du minéral qui a été soumis à l'action de l'hydrogène, on obtient par différence la proportion de l'oxyde d'étain, on calcule ensuite la composition de cet oxyde.

Examen d'un minerai. — Nous prendrons, comme exemple, l'examen d'un minerai contenant de l'oxyde d'étain accompagné de wolfram, d'oxyde de fer, de fer titané, de pyrites, et de quartz. Il n'est pas utile de déterminer la proportion des minéraux divers, car on ne passe les minerais d'étain au traitement métallurgique qu'après leur avoir fait subir une préparation mécanique, qui élimine à peu près complétement la plupart des minéraux étrangers et la gangue quartzeuse. Il s'agit seulement de fixer exactement la teneur en étain, d'évaluer la proportion de l'oxyde de fer facilement réductible par les gaz ou par le charbon, et de reconnaître si le minerai contient une proportion appréciable de wolfram.

On pulvérise un poids un peu fort de minerai; on passe la poudre au tamis de soie; on la rend parfaitement homogène; on en prend un poids déterminé, qui contienne au moins 1 gramme d'oxyde d'étain. On le fait chauffer dans l'eau régale étendue, pendant au moins deux heures, dans le but de dissoudre tous les sulfures métalliques sans attaquer le wolfram. On lave la partie insoluble par décantations; on la reçoit sur un filtre; on la fait sécher à 100 degrés. On calcine la matière au rouge sombre dans une capsule de porcelaine.

Il est inutile de peser la matière calcinée; on n'a même aucun intérêt à soumettre la dissolution régale à des recherches qualitatives : l'examen minéralogique fournit des indications suffisantes sur la nature des minéraux qui ont pu être dissous dans le traitement du minerai par l'eau régale.

Traitement de la matière calcinée. — On place cette matière dans une nacelle de porcelaine, dans un tube disposé horizontalement dans un four à réverbère; on fait arriver un courant un peu rapide d'hydrogène pur et sec. Lorsque l'air a été complète-

Digitized by Google

ment expulsé de l'appareil, on chauffe le tube au rouge sombre; on laisse l'hydrogène agir à ce degré de chaleur pendant deux heures environ; on fait chauffer au rouge pendant un quart d'heure; on laisse refroidir dans l'hydrogène. La nacelle contient : le wolfram, le fer titané, etc., à peu près inaltérés; l'étain et une grande partie du fer à l'état métallique.

Lorsque le minerai ne renferme que très-peu d'oxyde de fer, abstraction faite de celui qui est combiné ou mélangé avec l'oxyde d'étain, les deux métaux ont formé un alliage fusible qui se trouve réparti en globules assez petits dans la masse des minéraux sur lesquels l'hydrogène n'a exercé qu'une faible action. Dans le cas d'un minerai contenant beaucoup d'oxyde de fer, on distingue dans la nacelle le fer métallique et des fines grenailles d'un alliage de fer et d'étain.

On introduit la matière dans une fiole[1]; on ajoute de l'eau, de l'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide azotique; on fait chauffer à 40 ou à 50 degrés, jusqu'à ce que les métaux soient dissous.

On recueille la partie insoluble sur un filtre; on la lave avec de l'acide chlorhydrique étendu. Le wolfram n'est pas notablement attaqué par l'eau régale faible, à une température très-modérée. On n'a donc à tenir compte dans la liqueur acide que du fer et de l'étain, et ce dernier métal est le seul qu'il soit utile de doser avec exactitude. Dans la matière qui a été recueillie sur le filtre, on ne doit chercher à évaluer que le wolfram.

Dosage de l'étain. On ajoute un peu d'acide tartrique à la liqueur acide; on étend de beaucoup d'eau; on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré. L'étain seul est précipité à l'état de sulfure; mais ce précipité est imprégné d'une proportion souvent assez forte de chlorure de fer; son lavage doit être fait avec beaucoup de soin. Lorsque le sulfure d'étain a été complétement débarrassé du chlorure de fer, on le fait sécher à 100 degrés; on pèse l'étain soit à l'état de bioxyde, soit à l'état de protosulfure. On calcule la proportion de l'étain métallique.

On cherche ensuite à se rendre compte de la quantité d'oxyde de fer qui a été réduit par l'hydrogène. A cet effet, on ajoute de

[1] On ne parvient pas toujours à séparer entièrement la matière de la nacelle; on met alors cette dernière dans la fiole.

Digitized by Google

l'ammoniaque et un peu de sulfhydrate dans les liqueurs décantées : le fer est précipité à l'état de sulfure ; on fait l'estimation de l'oxyde de fer d'après le volume du précipité de sulfure. On peut d'ailleurs transformer assez facilement le sulfure en oxyde et peser l'oxyde de fer calciné.

Lorsque cette pesée de l'oxyde de fer est jugée nécessaire, il ne faut pas oublier de laver très-longtemps le sulfure de fer avec du sulfhydrate étendu, afin de lui enlever entièrement l'acide tartrique dont il est imprégné : la matière organique empêcherait plus tard la précipitation complète du peroxyde de fer par l'ammoniaque.

On brûle le filtre sans séparer la matière du papier ; on porphyrise la matière calcinée ; on l'attaque par l'eau régale concentrée, en faisant chauffer à 80 degrés environ pendant au moins vingt-quatre heures. Le wolfram est complétement décomposé, et l'acide tungstique reste indissous avec les minéraux que l'eau régale n'a pas attaqués. On lave à l'eau bouillante la partie insoluble, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre. **Recherche du wolfram.**

Lorsque tous les chlorures solubles ont été dissous, on place l'entonnoir sur la fiole qui a servi à l'attaque par l'eau régale[1] : on lave pendant quelque temps le filtre et la matière contenue, avec de l'eau ammoniacale. On évapore la liqueur qui renferme l'acide tungstique ; on termine l'évaporation dans une capsule de platine ; on chauffe lentement le résidu jusqu'au rouge et sous le moufle : on pèse, s'il y a lieu, l'acide tungstique. Le nombre obtenu permet de calculer avec une approximation suffisante la proportion de wolfram que renferme le minerai proposé.

Minerais pauvres. — Les opérations que nous venons d'exposer sont difficilement applicables lorsqu'il s'agit d'un minerai contenant quelques centièmes d'étain ; on peut les modifier de la manière suivante :

On traite un poids très-fort du minerai, de 50 à 100 grammes, par l'eau régale faible ; on lave la partie insoluble par décantations ; on la fait sécher à 100 degrés, on la mélange ensuite très-intimement avec un volume égal de charbon de bois pulvérisé :

[1] Une petite quantité d'acide tungstique reste adhérente aux parois ; il faudrait laver la fiole avec de l'ammoniaque afin de dissoudre cet acide, dans le cas où on se servirait d'une fiole différente pour recueillir la liqueur ammoniacale.

Digitized by Google

on place le mélange dans un creuset de terre un peu grand ; on recouvre la matière de petits fragments de charbon ; on lute le couvercle sur le creuset ; on chauffe au rouge très-vif pendant une heure ; on laisse refroidir sans enlever le couvercle.

Lorsque le creuset est tout à fait froid, on retire les fragments de charbon ; on fait tomber la matière dans une grande capsule. Cette matière est pulvérulente, elle contient la totalité de l'étain et du fer à l'état métallique : le wolfram lui-même a été complétement réduit : le tungstène est à l'état métallique, et combiné, au moins en partie, avec le fer et l'étain.

On remplit à moitié la capsule avec de l'eau ; on ajoute de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour que le fer et l'étain puissent être facilement dissous ; on fait chauffer entre 40 et 50 degrés pendant vingt-quatre heures. On lave la matière indissoute par décantations et sur un filtre, en employant d'abord de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et ensuite de l'eau pure. Les lavages sont très-longs, car le charbon retient fortement une partie des sels dont il est imprégné.

On ne peut tirer aucun parti de la matière insoluble, on ne doit considérer que la liqueur acide. Cette liqueur contient l'étain, le fer, le manganèse et une partie du tungstène du wolfram.

On met la présence du tungstène en évidence, en concentrant lentement une partie de la liqueur chlorhydrique dans une capsule ; il se forme sur les parois de la porcelaine un bourrelet bleuâtre, ou d'un bleu assez foncé, suivant la proportion du tungstène. Il ne faut pas chercher à évaluer ce métal dans la liqueur acide, car elle ne contient probablement qu'une partie du tungstène du wolfram : on doit faire la recherche de ce métal dans une autre expérience.

On précipite l'étain à l'état de sulfure, en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur chlorhydrique : on lave longtemps le précipité, pour lui enlever les chlorures dont il est imprégné ; on pèse l'étain à l'état de protosulfure, ou à l'état de bioxyde.

Recherche du wolfram. — On attaque par l'eau régale concentrée, et en faisant chauffer à 80 degrés environ, un poids assez fort, de 5 à 6 grammes, de minerai porphyrisé : on fait agir les acides pendant au moins vingt-quatre heures : on lave la partie insoluble avec de l'eau bouillante ; on la traite par l'ammoniaque ;

Digitized by Google

on cherche l'acide tunsgtique dans la liqueur ammoniacale, en procédant comme nous l'avons déjà indiqué.

Cette recherche ne donne pas toujours le poids de l'acide tungstique avec une approximation suffisante.

L'oxyde d'étain porphyrisé est faiblement attaqué par l'eau régale concentrée ; il se produit une petite quantité d'oxyde hydraté qui reste insoluble avec l'acide tungstique, et qui, en présence de cet acide, n'est pas insoluble dans l'ammoniaque.

Le fer titané qui accompagne assez fréquemment les minerais d'étain est partiellement attaqué par l'eau régale ; l'acide titanique hydraté, qui résulte de cette action, se dissout en faible quantité dans l'ammoniaque.

En évaporant à sec la liqueur ammoniacale, en calcinant le résidu sous le moufle, on n'obtient pas l'acide tungstique pur. D'un autre côté, les hydrates d'oxyde d'étain et d'acide titanique, qui sont dissous en très-petite quantité par l'ammoniaque, rendent une partie de l'acide tungstique insoluble dans l'ammoniaque. La pesée de l'acide tungstique ne permet donc pas, en général, de calculer la proportion du wolfram avec une approximation suffisante.

Précipitation de l'étain par le zinc. — Dans les deux méthodes que nous venons de décrire, on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur chlorhydrique qui renferme une proportion notable, et quelquefois très-grande, de chlorure de fer. Les lavages sont assez difficiles ; ils exigent un temps très-long. La transformation du précipité en protosulfure ou en bioxyde demande beaucoup de soins.

On doit chercher, dans l'examen d'un grand nombre de minerais, à éviter ces difficultés et ces longueurs. Il est même fréquemment nécessaire de déterminer les teneurs des minerais dans un temps très-court, et on attache plus d'importance à la rapidité de la détermination qu'à l'exactitude des résultats. On peut abréger beaucoup les opérations en employant le zinc pour précipiter l'étain, et en pesant le métal fondu.

On traite le minerai proposé par l'eau régale étendue, afin de dissoudre les sulfures : on fait la réduction par l'hydrogène ou par le charbon, suivant le poids moins ou plus fort de minerai sur lequel on est obligé d'opérer d'après sa teneur probable. On

Digitized by Google

traite la matière par l'acide chlorhydrique un peu concentré ; on lave pendant quelque temps la partie insoluble avec de l'acide chlorhydrique étendu. On doit s'attacher à obtenir une liqueur concentrée, renfermant au plus 4 parties d'eau pour 1 partie d'acide pur.

On y arrive assez facilement lorsqu'on opère sur un minerai riche, et quand la réduction a été faite par l'hydrogène.

Au contraire, pour un minerai pauvre, la réduction étant faite par le charbon, les lavages sont nécessairement un peu longs ; on arrive à une liqueur acide d'un volume trop considérable pour qu'on puisse faire agir le zinc métallique : dans ce cas, il faut concentrer la liqueur par évaporation lente, à basse température. L'évaporation fait toujours perdre une partie de l'étain.

La liqueur acide est versée dans un verre à patte, dans lequel on suspend un culot de zinc, qui doit être entièrement recouvert par la liqueur. On prépare le culot en versant du zinc en fusion dans un creuset de terre : au moment où le métal va se solidifier, on plonge à une certaine profondeur un fil de laiton. On décape avec soin la surface du culot de zinc ; on recouvre de suif la jonction du zinc avec le fil de laiton, et le fil lui-même. Le fil sert à suspendre le culot de zinc dans la liqueur chlorhydrique, et le suif qui le recouvre préserve le laiton de l'action de l'acide. La précipitation de l'étain et le dégagement d'hydrogène commencent presque immédiatement : le zinc se recouvre d'une couche plus ou moins épaisse d'étain en fines lamelles, en filaments déliés. La précipitation est complète en trois ou quatre heures.

On détache l'étain du zinc à l'aide d'un pinceau un peu dur ; on fait passer l'étain sur un filtre ; on le lave rapidement à l'eau bouillante, et on le comprime fortement dans le papier. On place le filtre contenant l'étain dans un creuset de terre ; on le recouvre de graisse ; on place le couvercle sur le creuset, et on fait chauffer lentement à 240 degrés environ. On coule l'étain dans une lingotière, on pèse le culot d'étain.

On obtient ainsi une teneur trop faible, et la perte de métal est comparativement beaucoup plus forte pour les minerais pauvres que pour les minerais riches, alors même que pour tous les minerais on emploie le charbon comme agent de réduction.

Les principales causes de perte sont les suivantes :

1° En traitant le mélange de charbon et de minerai réduit par

Digitized by Google

l'acide chlorhydrique, on ne dissout pas la totalité de l'étain; la perte est d'autant plus forte que le volume du charbon et des minéraux insolubles est plus grand. Son importance doit donc augmenter avec le poids de minerai qu'on doit mettre en expérience pour obtenir un culot d'étain d'un poids convenable. En d'autres termes, plus le minerai est pauvre et plus la perte est grande;

2° Pour laver le charbon et les minéraux non attaqués on emploie un volume d'acide chlorhydrique faible, à peu près proportionnel au volume de la matière insoluble, et par conséquent beaucoup plus grand pour un minerai pauvre que pour un minerai riche. Il faut ensuite ramener la liqueur à peu près au même volume par évaporation lente. La perte d'étain (entraînement par les vapeurs acides) est plus grande lorsque le volume à vaporiser est plus considérable. La perte d'étain est donc encore plus importante pour un minerai pauvre.

3° La précipitation par le zinc dans un temps limité, en trois ou quatre heures, n'est pas rigoureusement complète; la liqueur acide retient un peu d'étain; cette perte est indépendante de la richesse du minerai, puisque le volume de la liqueur acide est à peu près le même dans tous les cas. Son influence sur le résultat obtenu est donc encore bien plus grande pour un minerai pauvre.

Nous citerons quelques chiffres à l'appui de ces observations. Un minerai riche contenant, d'après l'analyse, de 64 à 65 pour 100 d'étain, réduit par le charbon, traité ensuite comme nous venons de l'indiquer, donne un culot métallique dont le poids répond à la teneur de 59 à 60 pour 100. La perte est donc d'environ 8 pour 100 de l'étain contenu.

Un minerai renfermant de 40 à 41 pour 100 donne un culot dont le poids correspond à la teneur de 32 à 33 pour 100 : la perte est donc de près de 20 pour 100 de l'étain contenu.

Pour un minerai contenant 5 pour 100 d'après l'analyse, et dont la teneur est certainement plus élevée, on obtient un culot répondant à la teneur de 3,50 pour 100; la perte est donc de 30 pour 100 en apparence, et en réalité elle est encore plus forte.

Les résultats obtenus doivent varier dans des limites très-étendues avec les soins apportés dans les opérations; les nombres que nous venons de donner ne doivent être considérés que comme

Digitized by Google

des exemples des pertes qui peuvent être faites par un opérateur habitué à ce genre d'expériences.

§ 4. — Produits d'art.

Les produits d'art de l'étain sont nombreux, mais leur analyse présente fréquemment peu d'intérêt ; il suffit presque toujours de déterminer exactement l'étain, et de reconnaître la nature des corps étangers qui l'accompagnent. L'état chimique de l'étain et des autres corps peut être indiqué d'avance d'après l'origine des produits.

Nous examinerons seulement les produits principaux donnés par la préparation mécanique et par le traitement métallurgique, et les alliages formés par l'étain avec le fer, le plomb, l'antimoine.

Nous devons d'abord présenter quelques observations sur la préparation des minerais et sur le traitement métallurgique, afin de faire comprendre plus aisément dans quel sens il convient d'examiner au laboratoire les produits obtenus dans les usines.

On traite les minerais d'étain par deux méthodes différentes, en Angleterre et en Allemagne.

Traitement des minerais d'étain en Angleterre. — Les minerais extraits des mines sont très-diversement riches en métal : ils contiennent, avec l'oxyde d'étain, des minéraux oxydés et silicatés, tels que l'oxyde de fer, le wolfram, le fer titané, les zircons, etc. ; des minéraux sulfurés, pyrite de fer, cuivre pyriteux, pyrite arsenicale, blende, galène, etc. ; des gangues terreuses, quartz, spath fluor, mica, etc., et une proportion quelquefois très-forte de roches encaissantes, granite, porphyre et schistes micacés ou talqueux.

On commence par les broyer et par enlever, par préparation mécanique, une grande partie des gangues terreuses et des roches. On grille ces minerais enrichis dans des fours à réverbère, afin de produire la transformation à peu près complète des sulfures métalliques : les minerais grillés sont de nouveau soumis au lavage.

Le seul produit important que donnent ces opérations très-

Digitized by Google

complexes, est le minerai préparé pour la vente, dont la teneur à l'essai varie de 65 à 70 pour 100. Il contient : l'oxyde d'étain combiné ou mélangé intimement avec une proportion variable d'oxyde de fer ; de l'oxyde de fer, du wolfram, du fer titané, des zircons ; une proportion très-faible de minéraux pyriteux qui ont pu échapper au grillage, et une proportion plus faible encore de quartz et des roches encaissantes.

Les boues, considérées comme stériles, qui se déposent en dehors des ateliers de préparation mécanique, contiennent encore une petite quantité d'étain ; elles renferment plus de 1/2 pour 100 d'oxyde d'étain disséminé dans une masse ferrugineuse, argileuse et quartzeuse. Il serait possible de les utiliser pour certains usages industriels : on doit donc aussi les examiner au laboratoire dans quelques cas particuliers. Nous n'aurons pas à nous en occuper, car il ne s'agit pas pour ces matières d'un examen analytique, mais bien de véritables expériences industrielles, dont le but est de trouver une application à des matières restées jusqu'à présent sans emploi.

Le traitement métallurgique comprend trois opérations principales :

Première opération : Réduction du minerai. — Les minerais sont traités dans des fours à réverbère, à foyers très-profonds, dans lesquels les gaz et flammes ont presque constamment une puissance réductrice assez forte. Pour chaque four, le chargement est fait par une porte latérale : le travail des matières sur la sole est effectué par une porte différente, placée à l'extrémité du four ; sur la seconde face latérale est percée l'embrasure de coulée, qui communique avec deux bassins extérieurs : le plus grand de ces deux bassins est en fonte, et chauffé par un foyer spécial.

On charge sur la sole le minerai (1,500 kilogrammes) mélangé, avec environ le cinquième de son poids d'anthracite en petits morceaux ; on ferme les portes, et on chauffe lentement pendant quatre heures, en maintenant dans le foyer une épaisseur d'au moins $0^{m},40$ de combustible. Après ce temps, les matières sont imparfaitement fondues, de telle sorte que les fragments d'anthracite restent encore englobés dans les matières pâteuses. On remue les matières dans tous les sens avec un long râble ; on chauffe plus fortement pendant une heure, afin de donner aux scories une fluidité suffisante pour que les plus grosses grenailles

Digitized by Google

d'étain puissent se rassembler. On fait alors couler l'étain seul dans le petit bassin.

On enlève les scories par la porte du fond, et on les moule en deux pains, en cherchant à séparer les scories qui ne contiennent presque pas de grenailles métalliques de celles qui en contiennent une assez grande quantité.

Dans le petit bassin, l'étain est recouvert de crasses, qu'on enlève dès qu'elles sont solidifiées : on puise ensuite le métal à la cuiller, et on le moule dans des lingotières.

Dans l'opération ainsi conduite, on cherche à faire agir sur l'oxyde d'étain du minerai un réductif solide, l'anthracite, à une température peu élevée, dans une atmosphère faiblement réductrice, afin d'amener la majeure partie de l'étain à l'état métallique, en laissant la totalité de l'oxyde de fer et de l'acide tungstique dans la scorie : on n'élève la température, vers la fin de l'opération, que juste au point nécessaire pour que la scorie acquière une certaine fluidité. On n'obtient l'étain à peu près exempt de fer qu'en laissant dans les scories une assez forte proportion d'oxyde d'étain.

Les produits donnés par l'opération sont : l'étain métallique impur, moulé en lingots ; les crasses qui ont été retirées du petit bassin, et les scories divisées en deux pains.

Seconde opération : Traitement des scories. — Les scories contiennent des grenailles et de l'oxyde d'étain à l'état de silicates : les plus grosses grenailles se trouvent dans le pain des scories qu'on a fait couler les dernières hors du four à réverbère. Celles qui ont coulé les premières ne renferment que de fines grenailles ; elles ont eu dans le four une plus grande fluidité, et souvent elles contiennent une proportion plus faible d'oxyde d'étain.

On traite séparément ces deux classes de scories ; mais la série des opérations est à peu près la même.

On les pulvérise sous les pilons d'un bocard, et on les passe au lavage. On en retire trois produits : les grosses grenailles, qui sont réunies à l'étain donné par les premières opérations ; les sables les plus lourds, qui sont considérés comme contenant la plus forte proportion d'oxyde d'étain, et dans lesquels sont concentrées les fines grenailles ; des boues très-fines, dont on n'a pas trouvé jusqu'à présent l'utilisation.

Les parties les plus lourdes sont mélangées avec un peu d'an-

Digitized by Google

thracite, et fondues rapidement dans un four à réverbère. On consacre à cette opération les fours qui vont être mis en réparation, dont la sole et les parois sont usées. Dès que les matières sont en fusion parfaite, on fait couler l'étain dans le petit bassin ; on enlève les scories par la porte de travail ; on fait sortir à l'aide d'un râble, et on fait rendre dans le petit bassin l'étain et les scories qui restent dans les anfractuosités de la sole. On enlève les crasses et les scories qui recouvrent le métal dans le bassin ; on puise l'étain à la cuiller, et on le coule dans des lingotières.

Dans cette fusion rapide, on ne produit la réduction que d'une partie de l'oxyde d'étain, et on n'évite pas la réduction d'une partie de l'oxyde de fer et de l'oxyde de tungstène : l'étain obtenu est beaucoup plus impur que celui qui est donné par la première opération.

Les scories sont encore assez riches ; elles ne sont pas soumises à une nouvelle réduction. On obtient donc deux produits principaux, l'étain métallique et les crasses; et un produit secondaire, les scories qui sont jetées.

Troisième opération : Affinage de l'étain. — On affine séparément les deux qualités d'étain, provenant d'un même minerai ; on traite à part les lingots qui proviennent de minerais inégalement purs.

On charge les lingots dans un four à réverbère presque froid : on chauffe assez lentement, et on cherche à ne pas dépasser le point de fusion de l'étain pur. L'étain coule dans le grand bassin en fonte ; les crasses qui restent sur la sole retiennent la plus grande partie des corps étrangers, combinés avec l'étain : on laisse sur la sole les crasses qui sont produites dans la fusion de tous les lingots d'une même provenance.

L'étain est maintenu en fusion dans le bassin ; on y plonge, à l'aide d'un appareil spécial, une grosse bûche de pommier ou de sapin. Les gaz produits par la décomposition de la matière organique donnent lieu à une ébullition très-vive, qui permet aux crasses en suspension dans le métal de se séparer, et de monter à la surface du bain lorsque l'ébullition est apaisée : peut-être même la vapeur d'eau et les gaz agissent-ils chimiquement sur quelques-uns des corps étrangers que contient encore l'étain. On retire la bûche lorsqu'elle a cessé de donner des gaz. On écume le bain, et on procède au moulage en lingots.

Digitized by Google

L'opération ne donne qu'un seul produit principal, l'étain marchand, et deux produits secondaires, les crasses d'écumage et les crasses restées sur la sole.

Travail de tous les résidus. — On traite séparément les crasses qui sont restées sur la sole après l'affinage de l'étain; on leur ajoute des débris de fer-blanc, ou bien des rognures de tôle : on ferme toutes les portes, et on donne un violent coup de feu. Dès que les matières sont en fusion, on les fait couler dans le petit bassin. On enlève successivement : les scories, qui contiennent encore beaucoup d'étain, mais dont il est impossible de retirer du métal suffisamment pur ; de l'étain assez impur, qu'on parvient cependant à vendre ; des *fonds de bassin,* qui renferment de l'étain, du fer, de l'arsenic, du tungstène, etc., dont on ne peut ordinairement tirer aucun parti.

Les crasses d'écumage, les fumées qui se déposent au pied des cheminées, sont mélangées avec un peu d'anthracite, et fondues rapidement au réverbère : on en retire de l'étain généralement très-impur, et des scories assez riches, qui sont jetées.

On voit, d'après ce qui précède, que les produits intermédiaires doivent être fort hétérogènes, et que leur composition doit varier beaucoup avec la nature des minerais traités. Les seuls produits qu'il importe d'examiner au laboratoire sont : l'étain affiné, l'étain provenant du traitement des scories et des crasses, les fonds de bassin, les scories qui sont jetées. Pour les fonds de bassin et pour les scories, il suffit ordinairement de déterminer la teneur en étain, afin de se rendre compte des pertes.

Étain métallique. — L'étain affiné est rarement d'une pureté parfaite : il contient au moins des traces d'arsenic, de fer et de tungstène; il renferme assez fréquemment des quantités très-petites de cuivre, de plomb, d'arsenic, de fer, de tungstène et de soufre.

L'étain provenant du traitement des scories est toujours assez impur, et ne contient pas ordinairement plus de 95 pour 100 d'étain pur; il renferme, en proportions variables, les corps étrangers que nous venons de citer : le fer est celui dont la quantité est la plus grande.

L'étain, qui est obtenu dans le traitement des crasses d'affinage, est encore plus impur; il renferme souvent de 8 à 10 pour

Digitized by Google

100 de fer : il contient seulement des traces de soufre, de cuivre et de plomb ; mais il est assez souvent très-chargé d'arsenic et de tungstène.

Les fonds de bassin contiennent les mêmes corps étrangers, en proportions très-fortes, mais très-variables avec la nature des minerais traités.

Scories. — Les scories produites dans le traitement des minerais sont des silicates très-basiques, contenant un peu d'alumine, de zircone, de chaux, d'acide titanique, d'oxyde de tungstène, renfermant comme bases principales l'oxyde de fer et l'oxyde d'étain : elles contiennent au moins des traces d'oxydes de cuivre et de plomb, et très-fréquemment un peu d'oxyde de zinc et d'acide arsénieux. Elles sont mal fondues, et, par suite, très-hétérogènes ; elles renferment des grenailles métalliques de toute dimension, réparties avec la plus grande irrégularité. On ne doit pas examiner, au laboratoire, les scories telles qu'elles sortent des fours. Il est impossible de prélever une prise d'essai convenable, et d'ailleurs, d'après le mode de traitement adopté dans les usines, leur examen ne présente aucun intérêt.

Les scories qui ont subi la préparation mécanique, et qui doivent être jetées, sont en poudre presque impalpable, et parfaitement homogènes. On peut aisément en prendre un échantillon moyen ; ce sont elles qu'il convient d'examiner, soit en s'attachant seulement à déterminer leur teneur en étain, soit en faisant l'analyse rapide lorsqu'on désire les soumettre à des expérimentations spéciales. Dans les études scientifiques sur le traitement des minerais, il importe de déterminer dans les scories la proportion de la silice, de l'oxyde d'étain et de l'oxyde de fer, et de constater la présence des corps nuisibles à la qualité de l'étain, notamment de l'arsenic, du tungstène, du plomb et du cuivre.

Les autres variétés de scories qui sont obtenues dans le traitement ne sont pas bocardées ; elles sont hétérogènes, et il est bien difficile de prélever des prises d'essai convenables. Les unes (traitement des scories) sont des silicates contenant, comme bases principales, l'oxyde de fer et l'oxyde d'étain ; les autres (traitement des crasses) contiennent très-peu de silice, et leurs bases dominantes sont encore les oxydes de fer et d'étain.

Toutes renferment de l'acide arsénieux, de l'oxyde de tungstène et des oxydes de cuivre, de zinc et de plomb. On doit s'at-

Digitized by Google

tacher surtout à déterminer leur teneur en étain, dans le but de mettre en évidence les causes de perte de ce métal; car il est démontré depuis longtemps que, dans le procédé métallurgique actuellement adopté en Angleterre, on ne peut extraire de ces scories que de l'étain trop impur.

On peut fixer leur teneur, soit en prenant les précautions nécessaires pour prélever un échantillon moyen, soit en multipliant les déterminations de l'étain sur des échantillons convenablement choisis. L'analyse de ces scories peut être utile dans la recherche de nouveaux procédés métallurgiques, permettant d'extraire de ces scories une partie de l'étain qu'elles contiennent.

Traitement des minerais en Bohême et en Saxe. — Les minerais exploités en Allemagne ont une composition analogue à celle des minerais anglais ; ils contiennent, avec l'oxyde d'étain ferrugineux disposé en veines, en veinules, en mouches, de l'oxyde de fer, du fer titané, du wolfram, des zircons, de la tourmaline, etc., et des sulfures divers, notamment des pyrites de fer et de cuivre, de la pyrite arsenicale, de la blende et de la galène ; ils sont accompagnés de gangue quartzeuse et des roches encaissantes, porphyre et schistes. La teneur des minerais varie depuis quelques millièmes jusqu'à 19 et 20 pour 100.

Ces minerais subissent d'abord la préparation mécanique, qui sépare la plus grande partie des gangues terreuses. Les produits de la prépararation mécanique sont grillés dans des fours à réverbère, disposés de telle manière qu'il soit possible de condenser une partie de l'acide arsénieux. Les minerais grillés sont lavés de nouveau, ce qui enlève à peu près la totalité des composés oxydés qui ont été formés pendant le grillage. Les schlichs desséchés sont ensuite envoyés à la fonderie : leur teneur moyenne dépasse certainement 64 pour 100.

Le traitement à l'usine comprend trois opérations.

Première opération. — Fonte des minerais. — Les minerais sont fondus, avec addition de scories, dans un four à tuyère, dont la hauteur est d'environ 5 mètres, et qui présente la particularité suivante. La poitrine est verticale ; la warme, contre laquelle on charge le mélange de minerai et de scories, est inclinée de telle manière que le four présente au gueulard une profondeur beaucoup plus grande qu'à la tuyère. Cette disposition a pour but

Digitized by Google

principal de diminuer beaucoup l'action réductrice des gaz ; mais elle a en même temps pour effet d'augmenter la consommation de combustible (charbon de bois). Au bas du four se trouvent, comme d'ordinaire, l'avant-creuset et le bassin de coulée en brasque. A côté du four est disposée une plaque de granit, inclinée vers un second bassin, également en brasque. Au-dessus du four se trouvent des chambres de condensation, destinées à recueillir les matières fines entraînées par les gaz.

La fusion est conduite très-lentement, ce qui contribue encore à diminuer le pouvoir réductif des gaz, et à augmenter la consommation de charbon.

Ces précautions pour limiter le pouvoir réductif sont analogues à celles qui sont adoptées en Angleterre, dans le traitement au réverbère ; on cherche à réduire l'oxyde d'étain, en amenant le peroxyde de fer seulement à l'état de protoxyde.

Pendant l'opération, les scories coulent presque constamment par-dessus les bords de l'avant-creuset : à des intervalles réguliers, on fait couler l'étain dans le bassin extérieur, avec les scories que contient le creuset. On enlève les scories du bassin en une seule rondelle ; on procède ensuite à la purification de l'étain. Les scories contiennent beaucoup de grenailles : on les passe seules dans le four à la fin de la campagne.

L'opération donne seulement deux produits principaux : l'étain qui doit être affiné, et les scories qui ont coulé par-dessus les bords de l'avant-creuset. Dans les chambres de condensation, on ne recueille qu'une très-petite quantité de matières fines, qui sont repassées dans les charges.

Seconde opération. — Affinage de l'étain. — Lorsque l'étain contenu dans le bassin est refroidi à 225 degrés environ, c'est-à-dire lorsqu'il est sur le point de se solidifier, on le puise à la cuiller, et on le verse sur des charbons allumés, placés sur la plaque de granit inclinée. L'étain pur acquiert, au contact des charbons, une fluidité assez grande pour couler jusque dans le bassin, tandis que les composés formés par l'étain avec le fer, le tungstène, etc., restent avec les charbons, sous forme de crasses métalliques. On puise l'étain à la cuiller, dans le bassin, et on le moule en *baguettes*. Les crasses sont repassées dans le traitement des minerais. L'opération ne donne qu'un produit, l'étain affiné.

Troisième opération. — Refonte des scories. — Les scories re-

Digitized by Google

tiennent de nombreuses grenailles d'étain; elles contiennent en outre une forte proportion d'oxyde d'étain à l'état de silicate.

On cherche à retirer une partie du métal, en fondant les scories dans un four à manche, à poitrine verticale, présentant encore la disposition spéciale que la section au gueulard est plus grande que la section au niveau de la tuyère. Le four est dépourvu de creuset; la sole est formée par une plaque de granit inclinée vers un bassin extérieur en brasque.

Les scories, cassées en morceaux assez petits, sont chargées contre la warme, et la fonte est conduite avec lenteur. Le pouvoir réductif est faible, et une très-petite proportion des oxydes de fer et d'étain est amenée à l'état métallique; l'opération sert bien plus à réunir l'étain disséminé sous forme de grenailles qu'à appauvrir les silicates. L'étain métallique et les scories coulent continûment dans le bassin extérieur.

Les scories sont enlevées, cassées au marteau, et jetées quand elles ne renferment pas de grenailles; l'étain est puisé à la cuiller et moulé dans des lingotières. Les scories qui contiennent des grenailles sont repassées, soit dans la fonte elle-même, soit dans le traitement des minerais.

Les deux produits de l'opération sont : l'étain plus ou moins pur; les scories qui sont jetées.

On n'obtient donc en définitive que trois produits : l'étain de première fusion; l'étain retiré des scories; les scories qui sont jetées.

Etain métallique. — L'étain donné par la première opération contient un peu de fer, de tungstène, d'arsenic, de cuivre, de plomb; les proportions des corps étrangers dépendent de la nature des minerais, de l'allure du four, des soins apportés à l'affinage. En général, pour des minerais analogues, les usines anglaises produisent de l'étain plus pur que les usines allemandes.

L'étain provenant des scories est plus impur, il contient surtout plus de fer que l'étain de première fusion.

Scories. — Les scories sont des silicates contenant de 20 à 30 pour 100 de silice, et dont les bases principales sont les oxydes de fer et d'étain; elles renferment de fines grenailles, très-irrégulièrement disséminées. L'analyse de ces scories présente généralement peu d'intérêt; il est seulement utile de déterminer leur teneur en étain. Il est quelquefois nécessaire d'évaluer la pro-

Digitized by Google

portion de la silice, par exemple lorsque les scories n'ont pas la fluidité désirable, ou bien lorsqu'elles renferment une quantité anormale d'oxyde d'étain.

Nous examinerons les minerais livrés au traitement métallurgique, l'étain métallique et les scories, les alliages formés par l'étain avec le plomb et avec l'antimoine [1].

MINERAIS PRÉPARÉS.

L'examen des minerais préparés pour la fusion doit être fait à très-peu près comme nous l'avons indiqué pour les minerais eux-mêmes ; la différence la plus importante est la suivante : il est essentiel de se rendre compte de la nature des corps étrangers que renferment les minerais, et cette recherche ne peut être faite que par l'analyse ; car la matière proposée est en poudre très-fine, et les caractères minéralogiques ne peuvent donner aucune indication certaine.

La série des opérations est la suivante :

On traite 3 grammes du minerai par l'eau régale faible ; on doit chercher dans la liqueur le soufre, l'arsenic, le cuivre, le plomb, le fer et le zinc.

La partie insoluble dans l'acide est soumise à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge sombre ; après refroidissement dans l'hydrogène, on traite la matière par l'acide chlorhydrique faible ; on cherche dans la liqueur l'étain et le fer.

On porphyrise la partie insoluble et on l'attaque par l'eau régale concentrée ; on détermine principalement l'acide tungstique, ce qui permet de calculer la proportion du wolfram ; on traite la liqueur régale par l'ammoniaque ; on pèse, sans chercher à les séparer, les oxydes de fer et de manganèse.

La partie insoluble dans l'eau régale, de laquelle on a séparé l'acide tungstique par l'ammoniaque, doit être examinée avec une forte loupe, ou même au microscope ; cet examen suffit or-

[1] Les minerais d'alluvion sont traités en Angleterre et en Allemagne par les mêmes procédés qui sont appliqués aux minerais extraits des mines. Le métal obtenu est ordinairement beaucoup plus pur ; il contient rarement du plomb, du cuivre, de l'arsenic, du soufre ; mais il renferme encore, en proportions très-variables, du fer et du tungstène. L'étain qui est apporté de *Banca*, et qui est renommé pour sa pureté, est probablement retiré des minerais d'alluvion ; il contient seulement des traces de fer et de tungstène.

Digitized by Google

dinairement pour faire connaître la nature des minéraux, toujours en quantité très-faible, qui ont résisté à tous les réactifs.

Nous avons donné précédemment des explications détaillées sur ces diverses opérations; nous n'avons à revenir ici que sur l'analyse de la première dissolution régale.

Dissolution régale. — On divise la liqueur en deux parties, après l'avoir rendue homogène par l'agitation. Dans l'une des deux parties (de 1/4 à 1/3 du volume total), on cherche seulement l'arsenic; dans l'autre, on détermine l'acide sulfurique et les oxydes métalliques.

Recherche de l'arsenic. — On sature les acides par l'ammoniaque; on lave le précipité à l'eau bouillante; on le traite par l'acide sulfurique pur; on essaye le liquide dans l'appareil de Marsh. On évalue l'arsenic d'après l'intensité des taches qui se produisent sur une surface de porcelaine.

Il arrive rarement que les taches soient trop fortes pour que l'évaluation puisse être faite. Lorsque le cas se présente, il faut modifier la marche des opérations; on consacre le reste de la liqueur régale à la détermination de l'acide sulfurique. On attaque une nouvelle quantité de minerai par l'eau régale faible; on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque; on détermine l'arsenic dans la dissolution; on fait la séparation et les dosages des métaux, cuivre, plomb, fer et zinc, dont les sulfures sont restés insolubles dans le sulfhydrate.

Nous avons déjà donné plusieurs fois des exemples d'analyses ainsi conduites; nous supposerons ici que l'arsenic a pu être évalué à l'aide de l'appareil de Marsh, et qu'on n'a pas à tenir compte de sa présence dans les séparations des métaux.

Dosages du soufre et des métaux. — On verse un peu de chlorure de barium dans la liqueur régale, en cherchant à employer la quantité de réactif strictement suffisante pour la précipitation de l'acide sulfurique; on pèse le sulfate de baryte après l'avoir lavé, purifié et calciné avec les précautions ordinaires.

On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide, très-étendue; on sature par l'ammoniaque les acides et l'hydrogène sulfuré; on attend que les sulfures métalliques soient parfaitement rassemblés; on décante la liqueur; on lave les sulfures

Digitized by Google

par décantations, en employant du sulfhydrate d'ammoniaque très-étendu.

On attaque les sulfures par l'acide chlorhydrique, en ajoutant seulement quelques gouttes d'acide azotique; on sépare le soufre indissous ; on étend d'eau, et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré. Le cuivre, le plomb, la plus grande partie du zinc, sont précipités à l'état de sulfures; le fer reste, avec une partie du zinc, dans la liqueur chlorhydrique.

On examine d'abord la liqueur.

On expulse l'hydrogène sulfuré; on sépare le soufre; on fait passer le fer à l'état de peroxyde ; on ajoute de l'ammoniaque en grand excès ; on lave le peroxyde de fer avec de l'eau ammoniacale. On redissout le peroxyde de fer dans l'acide azotique; on évapore à sec; on chauffe le résidu jusque vers 180 degrés; on le traite ensuite par l'azotate d'ammoniaque.

Le peroxyde de fer reste insoluble : on le pèse après calcination. On réunit les deux dissolutions qui renferment l'oxyde de zinc; on ajoute un peu de sulfhydrate ; on lave le précipité avec de l'eau chargée d'un peu de sulfhydrate, afin de lui enlever la majeure partie des sels ammoniacaux dont il était imprégné. On réunit le sulfure de zinc aux sulfures de cuivre, de plomb et de zinc, précipités par l'hydrogène sulfuré.

On attaque les sulfures par l'eau régale contenant très-peu d'acide azotique; on sépare le soufre; on ajoute de l'ammoniaque et un peu d'oxalate d'ammoniaque. Le plomb seul est précipité; on le pèse à l'état d'oxyde, obtenu par calcination de l'oxalate sous le moufle, dans une capsule de porcelaine pesée d'avance.

On concentre la liqueur ammoniacale; on évalue le cuivre qu'elle renferme d'après l'intensité de la coloration bleue; on précipite ensemble le cuivre et le zinc à l'état de sulfures. On chauffe le précipité desséché, mélangé avec de la fleur de soufre, dans un creuset de porcelaine taré, en prenant les mêmes précautions que s'il s'agissait de peser le protosulfure de cuivre seul. On considère l'augmentation de poids du creuset comme représentant le poids des deux sulfures de zinc et de cuivre; on calcule le zinc par différence.

Lorsque les deux métaux sont en quantité un peu grande, il est utile d'en faire la séparation, en précipitant le cuivre à l'état de sulfocyanure : on pèse alors le zinc à l'état d'oxyde.

Digitized by Google

Ces opérations sont très-longues, et, dans les usines, on se contente généralement des résultats obtenus par voie sèche. Le rendement à l'essai est toujours inférieur à la teneur réelle ; mais il se rapproche beaucoup de celui qui peut être obtenu dans le traitement métallurgique ; la qualité du métal produit par l'essai donne aux fondeurs des indications utiles sur la valeur de l'étain que donneront les minerais.

ÉTAIN MÉTALLIQUE.

L'étain métallique est rarement d'une pureté parfaite ; il est presque toujours nécessaire de l'analyser, afin de reconnaître s'il contient des corps étrangers en proportion assez grande pour qu'on doive en tenir compte dans les divers emplois industriels. Nous choisirons comme exemple l'analyse de l'étain provenant du traitement des scories ; il est en général assez impur ; on doit toujours y chercher : le soufre, le fer, le cuivre, le plomb, le tungstène, l'arsenic, et même le zinc.

L'analyse comprend les opérations suivantes :

1° *Recherche du soufre.* — On attaque, par l'acide chlorhydrique concentré, 10 grammes d'étain réduit autant que possible en parcelles très-fines ; on fait passer les gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre ; on dose le soufre dans le dépôt qui se produit.

L'opération est délicate, et il est difficile de recueillir la totalité de l'hydrogène sulfuré ; ce gaz est accompagné d'une proportion considérable d'hydrogène, qui s'oppose en partie à son absorption par l'ammoniaque.

2° *Recherche de l'arsenic.* — On attaque par l'eau régale de 1 à 2 grammes d'étain ; on ajoute à la liqueur $0^{gr},20$ environ de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique.

On sature par l'ammoniaque ; il se produit un précipité très-complexe et volumineux, qui contient certainement la totalité de l'arsenic à l'état de sous-arséniates. Après avoir bien lavé ce précipité, on le traite par l'acide sulfurique ; on essaye la liqueur acide dans l'appareil de Marsh.

La présence de l'oxyde d'étain dans la liqueur sulfurique a une certaine influence sur la rapidité avec laquelle l'hydrogène arsénié se produit dans l'appareil. Lorsqu'on cherche à évaluer

Digitized by Google

l'arsenic d'après les taches, il est indispensable de dresser une échelle de comparaison en employant des dissolutions régales, contenant de 1 à 2 grammes d'étain pur, de 0gr,20 à 0gr,25 de peroxyde de fer, et des poids connus d'arsenic, variant de 1/2 jusqu'à 3 milligrammes.

On n'obtiendrait pas des indications aussi certaines en comparant les taches arsenicales avec celles qui seraient produites par des quantités connues d'arsenic, contenues dans les liqueurs acides ne renfermant pas d'étain.

3° *Evaluation du tungstène.* — On attaque de 5 à 6 grammes d'étain par l'acide azotique; on évapore à sec; on traite le résidu par l'acide azotique; on répète l'évaporation et le traitement du résidu par l'acide azotique. En opérant ainsi, on cherche à dissoudre les métaux, en laissant insolubles seulement l'acide tungstique et l'oxyde d'étain.

On soumet ce mélange à l'action d'un courant d'hydrogène pur et sec, au rouge sombre. On dissout l'étain métallique par l'acide chlorhydrique, l'oxyde de tungstène reste seul indissous; on transforme l'oxyde de tungstène en acide tungstique, et on pèse cet acide.

Nous avons déjà dit que ce procédé de séparation est toujours très-imparfait; dans le cas spécial que nous considérons ici, l'étain est en proportion considérable; il est à peu près impossible de réduire entièrement l'oxyde d'étain sans qu'il y ait en même temps réduction partielle de l'oxyde de tungstène, et formation d'un alliage. Il faut éviter cette réduction de l'oxyde de tungstène, et laisser plutôt un peu d'oxyde d'étain non réduit.

L'action de l'acide chlorhydrique est alors peu nette, c'est-à-dire que la partie insoluble dans cet acide contient un peu d'oxyde d'étain; elle renferme en outre un peu de cuivre et de plomb, que l'acide azotique n'a pas enlevés complétement à l'acide tungstique et au bioxyde d'étain.

On traite de nouveau cette matière par l'acide azotique; on évapore à sec; on fait chauffer le résidu dans l'acide azotique étendu. Ce nouveau résidu est soumis à l'action de l'hydrogène, au rouge sombre; la matière est traitée par l'acide chlorhydrique faible, qui laisse enfin insoluble l'oxyde de tungstène à peu près pur. On le transforme en acide tungstique et on pèse cet acide.

Digitized by Google

4° *Dosage des métaux.* — On attaque au moins 8 grammes de l'étain par l'acide chlorhydrique concentré ; lorsque l'action de cet acide ne paraît plus faire de progrès, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique. Le soufre et l'arsenic sont ainsi presque complétement expulsés, on n'a pas à en tenir compte dans les opérations. On fait arriver de l'acide sulfureux dans la liqueur acide, convenablement chauffée ; on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure ; on pèse le cuivre à l'état de protosulfure.

On expulse l'acide sulfureux en faisant chauffer à l'ébullition ; on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque ; on lave longtemps par décantations les sulfures de fer, de plomb et de zinc, en employant pour les lavages du sulfhydrate étendu. On n'a pas à conserver les liqueurs dans lesquelles on pourrait seulement chercher l'étain ; on obtient pour ce métal une approximation plus grande en le déterminant par différence.

On traite les sulfures de fer, de plomb et de zinc par l'acide chlorhydrique ; on étend d'eau sans filtrer, et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré ; le précipité est un mélange de soufre libre, de sulfure de plomb et de sulfure de zinc. La liqueur acide contient le fer et une partie du zinc.

On traite d'abord la liqueur acide ; on expulse l'hydrogène sulfuré ; on sépare le soufre ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde ; on précipite cet oxyde par l'ammoniaque. On néglige l'oxyde de zinc qui est entraîné dans cette précipitation, et on pèse l'oxyde de fer calciné.

On verse un peu de sulfhydrate dans la liqueur ammoniacale ; on réunit le sulfure de zinc au précipité produit par l'hydrogène sulfuré dans la liqueur chlorhydrique. On sépare ensuite le zinc et le plomb par le procédé que nous avons déjà décrit. On dissout les deux métaux en traitant les sulfures par l'acide chlorhydrique, et en ajoutant un peu d'acide azotique ; on sépare le soufre ; on précipite le plomb à l'état d'oxalate, le zinc à l'état de sulfure, et on pèse les deux métaux à l'état d'oxydes.

SCORIES.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, il est presque toujours inutile de faire l'analyse complète des scories ; il suffit ordinairement de déterminer la proportion d'étain qu'elles renferment ; quelquefois seulement il y a lieu d'évaluer la silice.

Digitized by Google

Nous ne nous arrêterons pas à ces deux déterminations isolées: nous décrirons, comme exemple d'analyse complexe, les opérations qu'il convient de faire pour fixer approximativement la composition des scories, qui sont jetées après bocardage, dans les usines anglaises.

Ces scories contiennent de la silice, un peu d'alumine et de chaux, des oxydes de fer, d'étain, de zinc, de tungstène, de plomb, de cuivre; elles doivent renfermer un peu d'arsenic, mais nous ne tiendrons pas compte de sa présence. L'arsenic est en quantité trop faible pour influer notablement sur les séparations et sur les dosages; il est d'ailleurs facile de l'évaluer dans une opération séparée, en se servant de l'appareil de Marsh.

Analyse. — On attaque par l'acide azotique 5 grammes de scorie porphyrisée; on évapore à sec; on reprend par l'acide azotique. On recommence au moins deux fois sur le résidu l'attaque par l'acide, l'évaporation à sec, et la reprise par l'acide azotique.

En répétant ces opérations, on arrive à dissoudre à peu près complétement les oxydes de fer, de zinc, de plomb, de cuivre, l'alumine et la chaux; on laisse insolubles la silice, l'oxyde d'étain et l'acide tungstique. La séparation n'est pas tout à fait nette, l'oxyde d'étain et l'acide tungstique retiennent encore un peu de chaux, d'oxyde de plomb et d'oxyde de fer.

On traite d'abord la partie insoluble dans l'acide azotique.

Traitement du résidu. — On pèse le résidu calciné; on le soumet à l'action de l'hydrogène sans chauffer au-dessus du rouge sombre; après refroidissement dans l'hydrogène, on traite par l'acide chlorhydrique. Cet acide dissout l'étain et le fer, qui ont été amenés à l'état métallique; il dissout également la chaux; il laisse insolubles la silice, l'oxyde de tungstène et le plomb métallique. Ce résidu, bien lavé, est traité par l'acide azotique; la liqueur est évaporée à sec; le nouveau résidu est traité par l'acide azotique, qui dissout seulement le plomb.

La partie insoluble peut être considérée comme un mélange d'acide tungstique et de silice. On dissout l'acide tungstique par l'ammoniaque; on dose l'acide contenu dans la liqueur; on pèse la silice insoluble. Ces deux déterminations sont peu exactes; le plomb n'est séparé que très-imparfaitement par l'acide azotique;

Digitized by Google

on perd une partie de la silice dans toutes les opérations ; enfin l'acide tungstique n'est pas séparé très-nettement de la silice par l'ammoniaque.

Dans la liqueur azotique contenant seulement un peu de plomb, on verse de l'ammoniaque et de l'oxalate ; on pèse cette fraction du plomb à l'état d'oxyde.

La liqueur chlorhydrique contient l'étain, le fer et un peu de chaux. On la traite par l'hydrogène sulfuré qui précipite seulement l'étain ; on pèse ce métal à l'état de protosulfure ou à l'état de bioxyde.

La liqueur acide, de laquelle on a séparé le sulfure d'étain par filtration, renferme le fer et un peu de chaux ; on fait arriver de nouveau de l'hydrogène sulfuré ; on sature par l'ammoniaque ; le fer seul est précipité à l'état de sulfure. On filtre ; on transforme le sulfure de fer en peroxyde ; on pèse l'oxyde calciné. On met de l'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur filtrée ; on pèse, s'il y a lieu, la chaux à l'état de sulfate.

On compare ensuite tous les nombres obtenus au poids du résidu calciné ; on constate une perte notable : cette perte résulte très-probablement de la portion de la silice qui a été entraînée par le courant gazeux pendant la réduction par l'hydrogène. Il est donc rationnel de porter la perte au compte de la silice, ce qui revient à évaluer la silice par différence.

Liqueur azotique. — Pour les séparations et pour les dosages des oxydes qui sont contenus dans cette liqueur, alumine, chaux, oxydes de fer, de zinc, de plomb, de cuivre, on doit suivre une marche analogue à celle que nous avons tracée pour l'analyse de la calamine. On évapore la liqueur à siccité ; on chauffe le résidu jusque vers 180 degrés ; on le fait chauffer à 100 degrés dans une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque. On a en dissolution les oxydes de zinc et de cuivre, la chaux et un peu d'oxyde de plomb.

La partie insoluble contient l'alumine, l'oxyde de fer et la plus grande partie du plomb à l'état de bioxyde. On dissout ces oxydes dans l'acide chlorhydrique ; on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré ; on transforme le sulfure de plomb en sulfate ; on pèse le sulfate de plomb après l'avoir chauffé au rouge sombre dans une capsule de porcelaine préalablement tarée.

On expulse l'hydrogène sulfuré de la liqueur chlorhydrique ;

Digitized by Google

on sépare le soufre par filtration ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde ; on précipite par l'ammoniaque l'oxyde de fer et l'alumine ; on pèse ensemble les deux oxydes fortement calcinés. On les soumet à l'action de l'hydrogène au rouge vif ; on dissout le fer métallique dans l'eau très-faiblement acidulée par l'acide azotique. On pèse l'alumine insoluble ; on calcule le peroxyde de fer par différence. Comme vérification du dosage de l'alumine, on précipite le fer contenu dans la liqueur azotique, et on pèse l'oxyde calciné.

Il reste à examiner la dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque qui contient la chaux, les oxydes de zinc et de cuivre, et un peu d'oxyde de plomb. On lui ajoute un peu d'ammoniaque et d'oxalate ; on sépare le précipité d'oxalates de plomb et de chaux. On calcine le précipité au rouge sombre et sous le moufle ; on dissout la chaux et l'oxyde de plomb dans l'acide chlorhydrique ; on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré ; on transforme le sulfure en sulfate, et on pèse ce sulfate calciné au rouge sombre. Dans la liqueur filtrée, on expulse l'hydrogène sulfuré ; on sépare le soufre ; on précipite ensuite la chaux par l'oxalate, et on la pèse à l'état de chaux caustique.

On concentre la liqueur ammoniacale qui renferme les oxydes de zinc et de cuivre (ce dernier est toujours en quantité très-faible) ; on évalue le cuivre d'après l'intensité de la coloration bleue. On précipite le zinc et le cuivre par le sulfhydrate, et on traite le précipité comme s'il contenait seulement du sulfure de zinc. On le grille sous le moufle ; on pèse l'oxyde de zinc mélangé d'oxyde de cuivre. Comme le cuivre a été précédemment évalué, on peut obtenir pour le zinc une approximation suffisante, en le calculant par différence.

Les scories renferment bien rarement assez de cuivre pour qu'il soit utile de faire la séparation du cuivre et du zinc en employant le sulfocyanure.

ALLIAGES.

Nous n'examinerons qu'un très-petit nombre d'alliages de l'étain, ceux qui contiennent une proportion un peu forte d'antimoine et de plomb. Leur composition est très-variable ; elle dépend des usages auxquels les alliages sont destinés et de la pureté des métaux qui sont employés à leur préparation.

Digitized by Google

Dans la plupart des analyses qui ont été faites, on a négligé les métaux qui se trouvent en faible proportion ; il en résulte que les résultats numériques ne peuvent donner que des indications un peu douteuses sur la relation qui doit exister entre la composition des alliages et leurs propriétés utiles. Nous ne citerons qu'un très-petit nombre d'exemples numériques :

	Alliages employés pour ustensiles divers.			Coussinets.	
Etain	79,60	81,00	78,60	26,15	30,50
Antimoine	18,25	»	»	8,10	7,20
Plomb	0,15	15,20	18,35	»	2,10
Zinc	»	»	0,15	60,00	59,20
Cuivre	0,35	2,50	1,20	»	»
Nickel	»	»	»	2,60	1,10
Fer	traces	0,10	0,25	0,15	»
	98,35	98,80	98,55	97,00	100,10

La composition des alliages pour coussinets est bien plus variable que ne l'indiquent les deux exemples ci-dessus ; ces alliages sont en général très-aigres et en même temps très-durs ; lorsqu'ils ont été préparés avec les soins convenables, ils résistent mieux que les bronzes au frottement des arbres tournants.

Analyse. — L'analyse doit être conduite de manières différentes, suivant la composition des alliages. Lorsqu'ils ne renferment pas d'antimoine, on doit suivre une marche analogue à celle que nous avons tracée précédemment pour l'étain métallique, et il ne faut pas négliger la recherche du tungstène qui doit exister en proportion très-faible dans tous les alliages qui contiennent l'étain. Nous citerons, comme seul exemple, l'analyse d'un alliage contenant : étain, antimoine, plomb, zinc, cuivre, nickel et fer. Nous admettrons d'abord que l'alliage ne renferme pas de tungstène ; nous indiquerons ensuite de quelle manière il faudrait procéder à la recherche de ce métal.

On attaque un poids un peu fort de l'alliage, de 5 à 6 grammes, par l'eau régale. On commence par faire agir une petite quantité d'eau régale, préalablement chauffée, et formée d'un mélange en parties égales d'acide azotique et d'acide chlorhydrique ; lorsque tous les métaux sont oxydés, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, et on fait chauffer doucement jusqu'à ce que l'alliage soit entièrement dissous. En opérant ainsi, on arrive à obtenir

Digitized by Google

une dissolution chlorhydrique ne contenant que très-peu d'acide azotique, en évitant qu'il se dégage de l'hydrogène pendant l'attaque : l'hydrogène pourrait entraîner un peu d'antimoine à l'état d'hydrogène antimonié.

On fait arriver de l'acide sulfureux en grand excès, et on précipite le cuivre par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque. On sépare le précipité par filtration ; on transforme le sulfocyanure de cuivre en protosulfure, et on pèse ce sulfure. Le cuivre est toujours en proportion extrêmement faible ; mais, si faible que soit cette proportion, il est toujours indispensable de séparer d'abord le cuivre des autres métaux.

On chauffe doucement la liqueur acide pour expulser l'acide sulfureux ; on sature les acides par l'ammoniaque ; on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque en grand excès ; on lave longtemps, avec du sulfhydrate étendu, les sulfures de fer, de zinc et de plomb qui restent seuls insolubles. On peut admettre que le sulfure de nickel est dissous en totalité. La dissolution renferme, à l'état de sulfures, l'étain, l'antimoine et le nickel.

Sulfures insolubles. — On attaque les sulfures par l'acide chlorhydrique un peu concentré, et, sans filtrer, on étend d'eau ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré. Le plomb et la plus grande partie du zinc sont précipités à l'état de sulfures : il ne reste en dissolution que le fer et une partie du zinc.

Le fer étant toujours en quantité extrêmement faible, on peut traiter la liqueur de la manière suivante : on expulse l'hydrogène sulfuré ; on sépare le soufre ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, et on emploie l'ammoniaque pour séparer l'oxyde de fer de l'oxyde de zinc ; on pèse le peroxyde de fer calciné. On conserve la liqueur ammoniacale qui contient seulement une partie de l'oxyde de zinc.

Le mode de traitement qu'il convient d'adopter pour les sulfures de plomb et de zinc dépend de la proportion de ces deux métaux ; nous devons renvoyer au chapitre xx la description des diverses méthodes. Le procédé le plus simple est celui que nous avons déjà décrit : on dissout les métaux dans l'acide chlorhydrique, en ajoutant un peu d'eau de chlore ou quelques gouttes d'acide azotique ; on sépare le soufre indissous ; on traite la liqueur acide par l'ammoniaque et par l'oxalate ; on pèse le plomb à l'état d'oxyde.

Digitized by Google

On réunit les deux liqueurs ammoniacales qui contiennent l'oxyde de zinc ; on ajoute du sulfhydrate ; on transforme le sulfure de zinc en oxyde par grillage sous le moufle.

Dissolution dans le sulfhydrate. — On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu ; on lave par décantations le précipité de soufre libre et de sulfures d'étain, d'antimoine et de nickel. On le reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau. Ces opérations doivent être faites avec toutes les précautions que nous avons recommandées pour les sulfures d'étain et d'antimoine. L'augmentation de poids du filtre donne la somme des poids du soufre libre et combiné, de l'étain, de l'antimoine et du nickel. On sépare le plus possible le précipité du papier ; on pèse la partie séparée après l'avoir rendue homogène par trituration, et après l'avoir de nouveau desséchée à 100 degrés.

La comparaison des deux poids permet de rapporter au précipité total les résultats qui seront obtenus en opérant sur la matière détachée du filtre.

On traite une fraction déterminée de cette matière par l'acide chlorhydrique un peu concentré[1] ; on fait passer lentement l'hydrogène sulfuré qui se dégage dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre. Lorsque les sulfures métalliques sont entièrement décomposés par l'acide, on fait chauffer pendant quelques minutes à 60 degrés environ, afin de faire passer la totalité de l'hydrogène sulfuré dans la dissolution ammoniacale ; mais il faut éviter de faire chauffer trop longtemps et trop fort, afin que les vapeurs acides n'entraînent pas une quantité appréciable de chlorures d'étain et d'antimoine. On dose le soufre dans le précipité de sulfure de cuivre qui s'est formé dans la dissolution ammoniacale.

On lave par décantations le soufre qui est resté avec la dissolution chlorhydrique ; on doit employer d'abord pour ce lavage de l'eau acidulée par les acides chlorhydrique et tartrique. On achève de laver avec de l'eau pure ; on pèse le soufre desséché à 100 degrés ; mais il est peut-être mélangé avec un peu de sulfure de nickel, et il est prudent de vérifier le dosage.

On dissout le soufre dans une dissolution un peu concentrée de

[1] Il est prudent d'ajouter un peu d'acide tartrique à l'acide chlorhydrique.

Digitized by Google

potasse pure ; on fait arriver du chlore ; on observe s'il se dépose du peroxyde de nickel ; dans ce cas, on lave le peroxyde par décantations, et on le conserve pour le réunir au reste du nickel, qui se trouve dans la liqueur chlorhydrique. On dose l'acide sulfurique que contient la dissolution alcaline.

On obtient ainsi pour le soufre un nombre très-exact, bien que le soufre ait été divisé en deux parties. On calcule par différence la somme des poids du nickel, de l'étain et de l'antimoine.

Les métaux sont dans la liqueur chlorhydrique, qui contient un peu d'acide tartrique : on étend d'eau, et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré. On précipite ainsi à l'état de sulfures l'étain, l'antimoine et le nickel : ce dernier métal est entièrement précipité, grâce à la présence des deux autres métaux. Il est d'ailleurs facile de s'assurer qu'il ne reste pas de nickel dans la liqueur acide, et au besoin de le précipiter séparément. Pour ne pas compliquer inutilement les explications, nous admettons qu'il n'est pas resté de sulfure de nickel indissous par l'acide chlorhydrique, et que l'hydrogène sulfuré a précipité la totalité de ce métal en même temps que l'étain et l'antimoine.

On lave les sulfures par décantations ; on les reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on fait sécher, à 100 degrés ; on pèse de nouveau. On sépare autant que possible le précipité du papier : on pèse la partie qui a été séparée, et sur laquelle seule il sera possible d'opérer. On place la matière dans une nacelle de porcelaine exactement tarée, et celle-ci dans un tube de porcelaine ; on fait arriver un courant de vapeur d'eau ; on chauffe au rouge sombre. L'antimoine et le soufre se volatilisent ; le nickel et l'étain restent dans la nacelle à l'état d'oxydes.

On soumet ces oxydes, dans la même nacelle, à l'action de l'hydrogène pur et sec, à la température du rouge sombre. On pèse donc la nacelle, après refroidissement dans l'hydrogène. On obtient ainsi la somme des poids de l'étain et du nickel, et on a les nombres qui sont nécessaires pour qu'on puisse calculer l'antimoine par différence.

Pour séparer et pour doser l'étain et le nickel, on traite les deux métaux qui ont formé un alliage, par l'acide azotique et par l'acide sulfurique ; on évapore lentement à sec, et on chauffe le résidu au rouge sombre ; on traite la matière calcinée par l'eau, qui dissout seulement le sulfate de nickel.

Digitized by Google

On calcine le sous-sulfate de bioxyde d'étain, afin de vérifier par sa coloration blanche que la séparation du nickel a été convevenablement réussie. L'oxyde d'étain retient un peu d'oxyde de nickel toutes les fois que, dans la calcination des sulfates, on a chauffé un peu trop fortement; la présence de l'oxyde de nickel est mise en évidence par la couleur verte que prend l'oxyde d'étain calciné au rouge.

Lorsque cette coloration est appréciable, il faut soumettre de nouveau l'oxyde d'étain à l'action de l'hydrogène, traiter le métal par l'acide azotique et par l'acide sulfurique, évaporer à sec, calciner le résidu au rouge sombre, et reprendre par l'eau.

Lorsqu'on est arrivé à obtenir de l'oxyde d'étain suffisamment blanc, on le pèse; mais son poids ne peut donner pour l'étain métallique qu'une approximation douteuse; car l'oxyde retient un peu d'acide sulfurique, même après avoir été fortement calciné : il faut toujours doser le nickel, et calculer l'étain par différence, d'après la somme des poids des deux métaux.

Le nickel se trouve à l'état de sulfate en dissolution dans l'eau; on ajoute de l'ammoniaque; on acidule par l'acide acétique; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré : on pèse le nickel à l'état de sulfure.

Recherche de l'arsenic. — On doit chercher l'arsenic dans tous les alliages qui contiennent une proportion un peu forte d'étain ou d'antimoine; car il est fort rare que ces deux métaux ne renferment pas au moins des traces d'arsenic.

On attaque 2 grammes de l'alliage par l'eau régale; on sature les acides par l'ammoniaque; on ajoute du sulfhydrate en excès. On lave les sulfures insolubles par décantations, avec du sulfhydrate d'ammoniaque étendu. L'arsenic est en dissolution, en même temps que l'étain, l'antimoine, le nickel et le cuivre.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique un peu étendu; on ajoute un excès d'acide, et on fait chauffer jusqu'à ce que les sulfures d'antimoine et d'étain soient dissous. On lave la partie insoluble avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, contenant un peu d'acide tartrique; on achève le lavage avec de l'eau pure.

La matière insoluble est un mélange de soufre libre, de sulfure d'arsenic, de sulfure de cuivre : on l'attaque par l'eau régale; on étend d'eau; on filtre pour séparer le soufre indissous; on ajoute

Digitized by Google

à la liqueur 0gr,25 environ de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique ; on sature les acides par l'ammoniaque ; on lave le précipité, qui contient l'arsenic à l'état de sous-arséniate de peroxyde de fer ; on le traite par l'acide sulfurique, et on essaye la liqueur dans l'appareil de Marsh. On évalue l'arsenic d'après l'intensité des taches produites sur la porcelaine, et on vérifie que ces taches ne contiennent pas d'antimoine.

Recherche du tungstène. — Il est toujours très-difficile de constater la présence d'une faible proportion de tungstène dans un alliage aussi complexe.

On attaque 10 grammes de l'alliage par l'acide azotique concentré ; on évapore à sec ; on traite le résidu par l'acide azotique étendu ; on lave la partie insoluble avec de l'eau acidulée par l'acide azotique. On traite de nouveau cette partie insoluble par l'acide azotique, et on répète ces opérations tant qu'on peut constater que l'acide dissout un peu de cuivre et de plomb. Le dernier résidu contient alors l'acide tungstique, l'acide antimonique et l'oxyde d'étain.

On met ce résidu en contact avec du sulfhydrate d'ammoniaque, en certain excès ; on attend que les acides et l'oxyde d'étain soient transformés en sulfures, et dissous dans le sulfhydrate. On évapore à sec ; on place les sulfures dans de grandes nacelles, dans un tube de porcelaine : on fait arriver un courant de vapeur d'eau, et on chauffe au rouge sombre. L'antimoine est entièrement expulsé ; il reste dans les nacelles les oxydes de tungstène et d'étain. On soumet ces oxydes à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge sombre seulement. Après refroidissement dans l'hydrogène, on dissout l'étain métallique dans l'acide chlorhydrique étendu. L'oxyde de tungstène reste indissous. On le transforme en acide tungstique et, s'il y a lieu, on pèse cet acide.

Le poids obtenu ne peut donner pour le tungstène qu'une approximation très-douteuse : on perd certainement une partie du métal dans les opérations qui précèdent la pesée de l'acide tungstique. Dans la plupart des cas on peut à peine constater la présence du tungstène dans l'alliage.

Digitized by Google

§ 5. — Essais par la voie sèche.

Les essais par voie sèche des minerais d'étain ne donnent que des résultats peu exacts; le métal a une valeur très-grande; l'analyse seule peut faire connaître la teneur réelle en étain, la nature et la proportion des corps étrangers qui ont de l'influence sur le traitement et sur la qualité du métal. Il semblerait donc rationnel d'examiner toujours par voie humide les minerais qui doivent être livrés au traitement métallurgique. Cependant, dans toutes les usines qui achètent ou qui reçoivent des minerais, la valeur commerciale des minerais est déterminée par la voie sèche.

On comprend facilement cette préférence accordée aux essais par la voie sèche, ou plutôt l'exclusion absolue des résultats obtenus par l'analyse. Dans les essais, on se trouve en présence de difficultés analogues à celles du traitement métallurgique : un essayeur habile obtient dans son creuset un rendement égal, peut-être même supérieur à celui que peut espérer le métallurgiste. Le rendement à l'essai fournit donc une donnée certaine pour les transactions commerciales; elle indique d'une manière assez précise la valeur qu'ont les divers minerais pour les usines.

On ne peut, en réalité, reprocher aux essais que de ne pas donner des indications suffisamment exactes sur la qualité du métal qui pourra être retiré des minerais.

Nous décrirons les divers procédés adoptés pour les essais dans les usines et dans les laboratoires.

Procédé industriel. — On ne soumet à l'essai que les minerais préparés, ou les minerais assez riches pour être livrés sans préparation au traitement, d'une teneur généralement supérieure à 60 pour 100, contenant principalement de l'oxyde de fer, ne renfermant qu'une faible proportion de quartz et de minéraux silicatés.

Le mode d'essai adopté en Angleterre est le suivant :

On mélange intimement 30 grammes de minerai pulvérisé avec 6 grammes d'anthracite en sable fin, avec 8 ou 10 grammes de borax fondu et avec 5 grammes environ de sel marin desséché. On place le mélange dans un creuset de terre ; on chauffe assez len-

Digitized by Google

tement le creuset au rouge très-vif dans un four analogue à ceux qui servent aux essais des minerais de cuivre. Dès que les matières sont en fusion parfaite, ce qui a lieu en moins de vingt minutes, on retire le creuset du feu; on coule dans une lingotière.

On obtient un culot d'étain et une scorie. La scorie contient encore de l'oxyde d'étain; elle retient quelques grenailles, et sa surface est recouverte d'anthracite.

On pulvérise cette scorie, et on la refond lentement avec le culot principal, dans une cuiller de fer, à une température peu élevée, strictement suffisante pour que la scorie alcaline devienne bien liquide. On coule dans une lingotière de marbre.

On pèse le culot, ou plutôt la baguette d'étain. On cherche à reconnaître la qualité du métal d'après sa couleur, son éclat, son grain, et d'après le cri que fait entendre la baguette lorsqu'on la plie.

Observation. — Dans ce procédé d'essai, l'action réductrice de l'anthracite ne peut s'exercer que pendant un temps très-court, et à une température peu élevée. Les flux employés, le borax et le sel marin, entrent promptement en fusion et forment une scorie, d'abord pâteuse, ensuite très-fluide, avec les gangues et avec les oxydes métalliques qui n'ont pas été réduits avant l'agglomération. L'anthracite ne peut plus agir sur les oxydes d'étain et de fer dès que les matières contenues dans le creuset sont fortement agglomérées; le combustible vient nager à la surface de la scorie lorsque les matières sont en fusion.

Les conditions dans lesquelles se fait la réduction dans le creuset sont donc presque identiques avec celles du traitement métallurgique au réverbère. L'oxyde d'étain n'est pas complétement réduit; l'oxyde de fer libre et combiné est ramené seulement à l'état de protoxyde; la petite quantité de fer métallique qui se produit, se répartit entre l'étain et la scorie. La fraction du fer métallique qui reste dans la scorie agit sur les composés de l'étain et précipite une petite quantité de ce métal vers la fin de la fusion. On obtient de l'étain ne renfermant que peu de fer, mais la scorie retient certainement une assez forte proportion d'oxyde d'étain.

Les flux employés donnent une scorie très-fluide, mais toujours un peu boursouflée : on n'arrive pas à obtenir, dans un

Digitized by Google

temps aussi court, une fusion tranquille ; il en résulte que la scorie renferme de nombreuses grenailles, que le bouillonnement du flux empêche de se réunir au culot principal.

Le but de la seconde opération, fusion rapide à température très-basse dans une cuiller de fer, est de faire absorber par l'étain les grenailles disséminées dans la scorie, et de réunir tout le métal en un seul culot; l'action de l'anthracite, intimement mélangé avec la scorie par la pulvérisation, et celle des parois de la cuiller, ne peuvent réduire qu'une partie extrêmement faible de l'oxyde d'étain contenu dans la scorie.

Influence du wolfram et de la pyrite arsenicale. — L'acide tungstique du wolfram est partiellement réduit pendant la première fusion ; le culot d'étain doit donc contenir un peu de tungstène toutes les fois que le minerai proposé renferme du wolfram. La pyrite arsenicale n'est pas notablement décomposée ; elle doit passer presque en totalité dans le culot d'étain. La même observation s'applique à tous les sulfures métalliques que contient le minerai soumis à l'essai.

Ces actions sont analogues à celles du traitement métallurgique ; cependant l'étain donné par l'essai doit toujours contenir moins de tungstène que celui qu'on obtient dans le four à réverbère ; la réduction de l'acide tungstique du wolfram ne peut avoir lieu que très-lentement ; la réduction de l'acide est d'ailleurs rendue bien plus incomplète, dans l'essai, par la présence des réactifs alcalins.

La qualité de l'étain obtenu dans l'essai est donc analogue à celle du métal que peut donner le traitement métallurgique ; elle en diffère principalement par la proportion du tungstène qui passe dans l'étain ; elle s'en rapproche bien plus par la proportion du soufre, de l'arsenic, du cuivre, du plomb, et même du fer.

Rendement. — La teneur indiquée par l'essai est toujours inférieure à la teneur réelle ; la différence est d'autant plus grande que le minerai est moins riche.

Nous citerons quelques chiffres à ce sujet.

L'essai des minerais contenant, d'après l'analyse, de 70 à 72 pour 100 d'étain donne ordinairement de 61 à 62 pour 100 d'étain ; la perte est d'environ 13 pour 100 du métal contenu.

Les minerais renfermant de 60 à 62 pour 100 d'étain donnent, à l'essai, de 48 à 50 pour 100 ; la perte est donc de 20 pour 100

Digitized by Google

du métal contenu. La perte dépasse 30 pour 100 du métal pour les minerais qui contiennent 50 pour 100 d'étain; elle est relativement encore bien plus forte pour des minerais plus pauvres.

On ne peut donc essayer utilement par voie sèche que des minerais très-riches. La perte à l'essai est alors à peu près égale à celle du traitement.

Procédés d'essai employés dans les laboratoires. — On essaye les minerais d'étain par deux méthodes différentes : en opérant dans les fours qui servent aux essais des minerais de plomb, ou dans ceux qui sont employés pour les essais de fer. Nous les distinguerons par les désignations suivantes : *essais à température modérée; essais à température élevée.*

Essais à température modérée. — On mélange intimement 15 grammes de minerai porphyrisé avec 1 gramme de charbon, et avec une proportion de carbonate de soude variable avec la richesse du minerai proposé, de 8 à 15 grammes. On introduit le mélange dans un creuset brasqué, on le fait chauffer dans un four de calcination, en conduisant le feu de telle manière que toutes les matières soient parfaitement fondues en une demi-heure. On retire le creuset du feu et on laisse refroidir. On fait tomber les matières sur une feuille de papier, en renversant le creuset; on sépare le culot d'étain de la scorie; on concasse cette dernière afin d'en retirer les grenailles; on pèse ensemble le culot principal et les grenailles.

L'étain est ordinairement assez pur; il contient à peine de 1 à 2 pour 100 de fer; mais la réduction de l'oxyde est toujours incomplète, la scorie retient une assez forte proportion d'oxyde d'étain. La perte est à peu près proportionnelle au volume de la scorie, en sorte qu'il est très-important d'employer le moins possible de fondant alcalin.

La proportion de carbonate de soude nécessaire pour la scorification de l'oxyde de fer, des silicates et des gangues terreuses, est d'autant plus grande que le minerai est plus pauvre : il en résulte que le rendement à l'essai s'écarte bien moins de la teneur réelle pour un minerai riche que pour un minerai pauvre.

On parvient aisément à laisser dans la scorie une proportion moins forte d'oxyde d'étain; il suffit d'augmenter la quantité de charbon mélangé avec le minerai, et de laisser le creuset exposé

Digitized by Google

au rouge sombre pendant un temps plus long. Mais alors le culot d'étain contient de 4 à 5 pour 100 de fer métallique, quelquefois même jusqu'à 10 pour 100 ; il est trop impur pour que son poids puisse servir à l'évaluation de la teneur du minerai.

Il faut donc se résigner à perdre une partie de l'étain ; la difficulté principale de l'essai est précisément de diminuer le plus possible cette perte, en obtenant de l'étain à très-peu près pur.

Un minerai contenant de 70 à 72 pour 100 donne de 60 à 63 pour 100 d'étain lorsque l'essai est bien conduit ; on obtient difficilement plus de 32 pour 100 d'étain avec un minerai qui en renferme 50 pour 100.

Modification. — On parvient à obtenir un rendement plus élevé en divisant l'opération en deux parties. On chauffe d'abord au creuset brasqué le minerai mélangé avec le cinquième de son poids de charbon ; on maintient le creuset un peu au-dessus du rouge sombre pendant vingt minutes ; on laisse refroidir ; on recouvre la matière de carbonate de soude, en employant 1 partie de carbonate pour 1 partie de minerai. On chauffe au rouge jusqu'à fusion complète de la scorie ; on retire le creuset du feu dès que la scorie est en fusion parfaite.

Dans la première partie de l'essai, les matières contenues dans le creuset restent pulvérulentes ; l'oxyde d'étain est réduit par les actions de la brasque et du charbon mélangé avec le minerai ; On peut rendre à volonté ces actions plus ou moins énergiques, en chauffant plus ou moins fort et longtemps ; on ne doit cependant pas chercher à réduire la totalité de l'oxyde d'étain, car on n'atteint ce résultat qu'en amenant une partie du fer à l'état métallique.

La seconde partie de l'opération a pour seul but de réunir le plus rapidement possible dans la scorie les oxydes non réduits, les silicates et les gangues terreuses du minerai. Dans cette fusion rapide, le fer métallique passe dans le culot.

Lorsqu'on possède une longue habitude des essais, on obtient, par cette modification, des rendements plus élevés que ceux donnés par le premier procédé, et les culots obtenus contiennent peu de fer. Les culots sont très-ferreux lorsqu'on ne ménage pas suffisamment le feu dans la première partie de l'opération.

Nous citerons quelques résultats obtenus avec des minerais diversement riches, en employant la modification dont nous venons de parler.

Digitized by Google

Un minerai contenant 70 pour 100 d'étain a donné 66,20 pour 100 d'étain à peu près exempt de fer, n'exerçant qu'une action très-faible sur le barreau aimanté.

Deux minerais contenant l'un 60, l'autre 40 pour 100 d'étain, ont donné 52 et 30 pour 100 d'étain un peu chargé de fer. Avec des minerais plus pauvres, on obtient encore des culots, mais ils renferment plus de 10 pour 100 de fer métallique.

Essais à haute température. — L'essai d'un minerai d'étain à haute température doit être conduit comme l'essai d'un minerai de fer. On estime la nature et la proportion des gangues d'après l'examen minéralogique : on calcule d'après cette estimation quelle quantité de *verre terreux* calcaire il convient de mélanger avec le minerai pour que les gangues puissent former avec le fondant une scorie parfaitement fluide. On place le mélange de 15 grammes de minerai avec le fondant dans un creuset brasqué ; on recouvre le mélange avec de la brasque ; on lute le couvercle sur le creuset, le creuset sur un fromage, et on chauffe pendant deux heures comme s'il s'agissait de l'essai d'un minerai de fer. Après refroidissement, on casse le creuset ; on sépare le culot métallique et la scorie.

On examine la scorie. Lorsqu'elle présente une couleur verte un peu prononcée, preuve certaine de la réduction incomplète de l'oxyde de fer, on doit considérer l'essai comme manqué. En effet, la scorie contenant du protoxyde de fer en quantité notable, on doit présumer qu'elle renferme en même temps une proportion appréciable d'oxyde d'étain. Lorsque la scorie est bien fondue, incolore ou légèrement violacée, on peut admettre que l'oxyde d'étain et l'oxyde de fer ont été complétement réduits ; on pulvérise la scorie ; on en sépare les grenailles à l'aide d'un barreau aimanté, en en passant la poussière dans un tamis de soie.

On réunit les grenailles au culot principal, et on pèse. Le poids ne donne aucune indication sur la teneur du minerai ; car le culot et les grenailles contiennent la totalité de l'étain, du fer, du tungstène, du cuivre, une partie du plomb, du manganèse et de l'arsenic du minerai ; ils contiennent, en outre, du carbone et du silicium.

Il faut traiter la matière métallique par l'acide chlorhydrique, et doser l'étain dans la liqueur acide.

Digitized by Google

Ce mode d'essai n'est donc qu'une opération préliminaire, concentrant l'étain dans un culot métallique, facilement attaquable par les acides, et se prêtant mieux que le minerai lui-même aux opérations qu'exige le dosage par voie humide.

Ce procédé d'essai est quelquefois appliqué aux minerais pauvres et aux scories, c'est-à-dire aux matières pour lesquelles l'essai par voie sèche, à température modérée, ne pourrait donner de culot d'étain. Ces matières contiennent toujours une proportion très-forte d'oxyde de fer, d'oxyde de tungstène ou de wolfram, d'oxydes ou de sulfures métalliques divers. Le métal obtenu renferme très-peu d'étain, et le dosage approximatif de l'étain est souvent très-difficile.

On obtient des résultats aussi rapprochés en suivant la marche que nous avons indiquée précédemment, en chauffant au rouge le minerai ou la scorie avec un excès de charbon, en traitant la matière par l'acide chlorhydrique, et en précipitant l'étain par un culot de zinc.

Digitized by Google

CHAPITRE XVIII.

MERCURE. $Hg = 1251,29$.

Le mercure est liquide à la température ordinaire ; il est d'un blanc assez beau ; son éclat métallique est très-vif ; il se solidifie à la température de 39°,44 au-dessous de 0 ; à quelques degrés au-dessous de son point de congélation il est malléable, ductile, et même assez tenace. Il donne des vapeurs de plus en plus abondantes à mesure qu'il est soumis à une température plus élevée : elles sont déjà très-appréciables à 20 degrés. Lorsqu'on fait chauffer le mercure pendant plusieurs heures entre 80 et 100 degrés, il perd une proportion très-notable de son poids ; la perte par volatilisation est encore plus forte lorsqu'on fait chauffer le mercure en présence d'un peu d'eau pure, ou bien d'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique. Le mercure entre en ébullition à 360 degrés ; sa vapeur est incolore ; elle se condense au contact d'une surface froide, en gouttelettes extrêmement fines qui se réunissent, par la pression, en globules liquides.

La densité du mercure varie beaucoup avec la température. La densité du métal solide, à 40 degrés au-dessous de 0, est de 14,391 ; la densité du mercure liquide est de 13,598 à 0 degrés, de 13,588 à 4 degrés, de 13,557 à 17 degrés, de 13,535 à 26 degrés. La densité du mercure en vapeur est de 6,976.

Le mercure liquide est très-hygrométrique : au contact de l'air humide il absorbe une proportion d'eau très-appréciable ; on ne parvient à l'en débarrasser qu'en le faisant chauffer pendant longtemps à 100 degrés. A la température ordinaire, il dissout également une certaine quantité d'air.

Le mercure ne se ternit pas dans l'air sec ; il perd lentement son éclat métallique dans l'air humide. Il ne s'oxyde qu'à une température voisine de son point d'ébullition ; à ce degré de chaleur il se transforme lentement en oxyde rouge.

Le mercure ne décompose pas l'eau. Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique. L'acide azotique le dissout avec facilité,

Digitized by Google

en donnant naissance à des sels de composition différente suivant le degré de concentration de l'acide, suivant l'excès de mercure, et suivant la température. L'eau régale l'attaque très-rapidement.

L'acide sulfurique étendu est sans action sur le mercure; le même acide, un peu concentré, est décomposé par le mercure à l'aide de la chaleur; il se dégage de l'acide sulfureux; il se forme principalement du sulfate d'oxydule de mercure.

Les acides organiques sont presque tous sans action; il en est de même des dissolutions alcalines. Cependant nous devons faire observer qu'en présence des acides organiques et des liqueurs alcalines le mercure se ternit rapidement au contact de l'air.

Mercure et oxygène.

Le mercure forme deux combinaisons avec l'oxygène : l'oxydule Hg^2O et l'oxyde HgO.

L'oxydule est très-instable lorsqu'il est isolé; l'oxyde est plus stable, mais il est décomposé par la chaleur à une température qui n'est pas de beaucoup supérieure à celle à laquelle a lieu la combinaison directe du métal avec l'oxygène. Les deux oxydes se combinent avec les acides et donnent lieu à plusieurs séries de sels simples et doubles.

Mercure et soufre.

On connaît deux sulfures de mercure : le protosulfure Hg^2S, et le sulfure HgS.

Protosulfure. — Ce composé est peu stable : on n'est pas encore parvenu à le préparer par l'action du soufre sur le métal; on l'obtient en faisant agir l'hydrogène sulfuré en excès sur une dissolution étendue d'oxydule de mercure. Il est d'un beau noir, insoluble dans l'eau, dans les acides non oxydants; il est attaqué rapidement par l'acide azotique et par l'eau régale. Il est notablement soluble dans les dissolutions un peu concentrées des sulfures alcalins; il n'est pas tout à fait insoluble dans ces mêmes dissolutions étendues.

Il se décompose spontanément à la température ordinaire, et rapidement à une douce chaleur, en mercure métallique et en sulfure. La décomposition est plus rapide encore en présence d'une liqueur alcaline un peu concentrée.

Sulfure. — Dans les opérations analytiques, le sulfure de mercure est presque toujours obtenu par voie humide, par l'action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution d'oxyde de mercure. Dans les usines, on fabrique

Digitized by Google

le *cinabre* ou le *vermillon*, tantôt par voie sèche, tantôt par voie humide.

Nous parlerons du cinabre et du vermillon dans le paragraphe réservé aux produits d'art : nous ne devons maintenant considérer que les propriétés du sulfure préparé par voie sèche et par voie humide.

Le sulfure obtenu par voie sèche est d'un rouge plus ou moins foncé, suivant le mode de préparation et le degré de ténuité des grains ; réduit en poudre impalpable il est d'un rouge clair très-éclatant. Il est indécomposable par la chaleur ; chauffé jusqu'au rouge sombre il se volatilise. Les vapeurs se condensent en cristaux prismatiques, ou en masses à texture fibreuse. Chauffé au contact de l'air, il brûle en donnant de l'acide sulfureux et du mercure métallique. Il est décomposé facilement, à l'aide de la chaleur, par l'hydrogène, par le charbon, par la chaux, la baryte, les alcalis, et par presque tous les métaux. Lorsque la température est élevée au rouge sombre, ou au-dessus, la totalité du mercure se volatilise.

Un grand nombre d'oxydes métalliques peuvent décomposer complétement le sulfure de mercure. Nous citerons spécialement la litharge et l'oxyde de mercure, ces réactions exigent à peine le rouge sombre.

Ce sulfure est inattaquable par l'acide chlorhydrique et par les autres acides non oxydants, au moins lorsqu'on opère à l'abri du contact de l'air ; il est difficilement attaqué par l'acide azotique très-étendu ; le même acide concentré et l'eau régale dissolvent aisément le mercure. On arrive difficilement à faire passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique.

Il n'est pas notablement soluble dans les dissolutions alcalines étendues, dans le sulfhydrate d'ammoniaque, dans les sulfures alcalins. Ces dissolutions exercent cependant une certaine action sur le cinabre, car il prend, sous leur influence, une couleur rouge éclatante, bien différente de celle que présente le cinabre porphyrisé. Ce changement de couleur est utilisé dans les usines pour la fabrication du vermillon.

On prépare le cinabre par divers procédés, le plus simple est le suivant : on triture le mercure avec du soufre pulvérisé jusqu'à ce que le métal soit entièrement combiné avec le soufre ; la matière ainsi obtenue est un mélange de soufre libre, de sulfure

Digitized by Google

de mercure et d'un peu de métal libre. On la chauffe lentement au rouge dans des cornues en terre réfractaire : le soufre libre se volatilise le premier ; en fractionnant les vapeurs on obtient (par leur condensation), du cinabre parfaitement pur, tout à fait exempt de soufre libre et de métal non combiné.

Par voie humide on obtient le sulfure de mercure, soit en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution d'oxyde de mercure, soit en traitant une dissolution d'oxyde par l'ammoniaque et par le sulfhydrate.

Lorsqu'on emploie l'hydrogène sulfuré, il est essentiel de faire agir le gaz en très-grand excès et pendant plusieurs heures ; sans cette précaution, on obtient des précipités de couleurs très-variables, qui renferment une proportion appréciable de l'acide contenu dans la dissolution, et qui ne sont pas rigoureusement insolubles ; ils sont considérés par plusieurs chimistes comme des combinaisons du sulfure de mercure avec le chlorure, avec l'azotate, avec le sulfate, etc.

On ne doit considérer la précipitation du mercure à l'état de sulfure comme totale, que dans le cas où, grâce à un excès du réactif, le précipité produit est parfaitement noir, et lorsqu'il est nettement rassemblé. On peut faire la précipitation dans une dissolution d'azotate, pourvu qu'elle soit très-étendue et qu'elle ne contienne pas une trop forte proportion d'acide azotique libre. Dès le moment que la liqueur est assez peu acide pour que l'hydrogène sulfuré ne soit pas décomposé par l'acide azotique, on n'a pas à craindre l'action de l'acide libre sur le sulfure de mercure ; on peut laver le précipité par décantations avec de l'eau pure sans qu'il se dissolve une quantité appréciable de mercure.

Lorsqu'on emploie l'ammoniaque et le sulfhydrate pour la précipitation du mercure, on voit le précipité produit par l'ammoniaque devenir noir au contact du sulfhydrate ; le mercure est alors en entier à l'état de sulfure, se rassemblant avec lenteur, mais assez nettement insoluble dans le sulfhydrate ; on doit laver le précipité par décantations, avec de l'eau pure, dès qu'il est nettement rassemblé. Le sulfure retient énergiquement les sels ammoniacaux dont il est imprégné au moment de sa précipitation ; on ne parvient que difficilement à les lui enlever en totalité, en multipliant les décantations. Le sulfure de mercure retient bien plus fortement encore les sulfures solubles dans le sulfhy-

Digitized by Google

drate qui peuvent se trouver dans la dissolution, par exemple les sulfures d'arsenic et d'antimoine.

Dans le cas d'une dissolution contenant, avec le mercure, une proportion un peu grande d'arsenic et d'antimoine, on n'arrive à obtenir du sulfure de mercure à peu près pur que par plusieurs précipitations successives.

Lorsque, dans la précipitation du mercure par le sulfhydrate, on laisse le sulfure en contact prolongé avec un excès de réactif, on voit la couleur noire du précipité passer progressivement au rouge très-foncé et au rouge éclatant.

Le précipité, convenablement lavé et séché, est alors du vermillon : on ne peut attribuer ce changement de couleur qu'à une modification dans l'état moléculaire du sulfure de mercure ; le vermillon ne contient pas une quantité appréciable d'ammoniaque.

Le sulfure noir ne s'altère pas au contact de l'air ; il est à peu près nettement insoluble dans l'acide chlorhydrique faible, et en général dans les acides non oxydants étendus d'eau. Il est assez facilement attaqué par l'eau régale et par l'acide azotique un peu concentré. L'acide azotique faible n'agit sur lui qu'avec lenteur à la température ordinaire ; à l'aide de la chaleur, le même acide dissout promptement le mercure en séparant la plus grande partie du soufre à l'état libre.

Le sulfure noir est entièrement soluble dans une dissolution un peu concentrée de potasse. Il n'est pas sensiblement soluble dans les dissolutions des carbonates alcalins. Ainsi que nous l'avons déjà dit, il ne se dissout pas en quantité appréciable dans le sulfhydrate d'ammoniaque ; il n'est pas aussi nettement insoluble dans les sulfures alcalins.

Le sulfure de mercure, HgS, contient :

Mercure	86,18
Soufre	13,82
	100,00

Mercure et chlore.

Le mercure a pour le chlore une grande affinité et se combine directement avec lui. On connaît deux composés : le protochlorure Hg^2Cl et le chlorure $HgCl$. Tous les deux sont volatils et indécomposables par la chaleur.

Digitized by Google

Protochlorure.—On prépare le protochlorure par divers procédés, en général par double décomposition par voie sèche ou par voie humide.

On l'obtient par la voie sèche en triturant pendant longtemps 4 parties de chlorure avec 3 parties de mercure métallique, et en chauffant progressivement le mélange jusqu'à la température du rouge sombre, ou bien en chauffant à peu près au même degré un mélange intime de chlorure de sodium et de sulfate d'oxydule de mercure.

Le chlorure ainsi obtenu se présente sous forme d'un sublimé cristallin, d'un assez beau blanc; il devient gris à la lumière en se décomposant avec une grande lenteur en mercure métallique et en chlorure. Il est presque rigoureusement insoluble dans l'eau froide, dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique très-étendus, et à froid.

A la température de l'ébullition, il est notablement soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique faible ; il est entièrement décomposé par l'acide sulfurique lorsque cet acide est employé en excès suffisant.

Il est notablement soluble à froid dans l'acide azotique étendu ; lorsqu'on fait chauffer la dissolution, il se dégage du bioxyde d'azote, et la liqueur ne contient plus que du chlorure et de l'azotate d'oxyde de mercure.

Le protochlorure sublimé, parfaitement sec, mis en contact avec le fer, le cuivre, le zinc, etc., n'est pas decomposé ; au contraire, lorsque le protochlorure imprégné d'eau est frotté sur un métal, il est partiellement ou totalement décomposé: on obtient un chlorure métallique, du mercure libre, ou un amalgame.

Dans les opérations analytiques, on produit ordinairement le protochlorure en faisant agir un réductif peu énergique sur une dissolution de chlorure, ou bien en traitant par l'acide chlorhydrique étendu, ou par une dissolution de chlorure alcalin, un sel d'oxydule de mercure.

Le protochlorure ainsi préparé par voie humide est blanc, assez volumineux; il se rassemble très-lentement. Il s'altère à la lumière plus rapidement que le protochlorure obtenu par voie sèche ; il est moins nettement insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique faible, plus facilement soluble dans l'acide azotique, et décomposé plus facilement par l'acide sulfurique. Il est soluble

Digitized by Google

dans l'eau bouillante et dans un assez grand nombre de dissolutions salines, notamment dans les chlorures alcalins. Il est partiellement décomposé par l'acide chlorhydrique concentré, à l'aide de la chaleur, avec séparation de mercure métallique.

Il est très-difficile de recueillir entièrement sur un filtre le protochlorure de mercure préparé par voie humide ; il passe en partie à travers les pores du papier lorsqu'on cherche à le filtrer peu de temps après la précipitation ; on doit toujours le laver par décantations avant de le recevoir sur un filtre. Les décantations et le lavage doivent être faits à froid et à l'abri de la lumière.

Chlorure de mercure. — On obtient ordinairement le chlorure de mercure en chauffant un mélange de chlorure de sodium et de sulfate d'oxyde de mercure, ou bien en faisant agir le chlore en excès sur du mercure. On le produit dans les analyses en traitant par l'eau régale soit le mercure métallique, soit le sulfure ; la dissolution régale contient, avec le chlorure, de l'azotate ou du sulfate d'oxyde de mercure ; on ne parvient à séparer que très-imparfaitement ces divers composés par la cristallisation.

Le chlorure, préparé par sublimation, est en aiguilles prismatiques ou en masses cristallines d'un blanc perlé, translucides. Il est très-volatil, inaltérable à la lumière. Il se dissout lentement dans l'eau froide, plus rapidement dans l'eau bouillante ; il est soluble dans l'alcool.

Lorsqu'on évapore à siccité la dissolution du chlorure, soit dans l'eau, soit dans l'alcool, les vapeurs entraînent une proportion très-appréciable du chlorure ; il y a même entraînement notable de ce composé par les vapeurs d'eau et d'alcool lorsqu'on porte les dissolutions à l'ébullition sans les évaporer à sec. La proportion du chlorure qui est entraînée est plus grande encore lorsque les liqueurs contiennent de l'acide chlorhydrique libre.

Le chlorure de mercure en dissolution est décomposé rapidement par la plupart des métaux, surtout par ceux qui ont de l'affinité pour le mercure.

Ainsi, lorsqu'on plonge une lame de cuivre bien décapée dans une liqueur chlorhydrique qui renferme du chlorure de mercure, on voit la lame de cuivre blanchir immédiatement par suite de la formation d'un amalgame ; ce caractère permet de reconnaître des quantités très-faibles, presque des traces de mercure. L'argent lui-même décompose lentement le chlorure de mercure.

Digitized by Google

Le protochlorure d'étain, en dissolution chlorhydrique un peu concentrée, décompose progressivement le chlorure de mercure; il le ramène d'abord à l'état de protochlorure, et finit par enlever la totalité du chlore au mercure. On peut arriver à régler cette action réductrice de manière à obtenir la totalité du mercure à l'état de métal ou à l'état de protochlorure.

Le chlorure de mercure se combine aisément avec les chlorures alcalins et avec presque tous les chlorures métalliques; les chlorures doubles peuvent être obtenus très-nettement cristallisés; ils sont tous décomposés par la chaleur; le chlorure de mercure se volatilise en totalité à une température plus ou moins élevée; ses vapeurs entraînent toujours une proportion notable des chlorures qui lui étaient combinés.

Le chlorure solide absorbe le gaz ammoniac, en produisant un composé blanc, insoluble dans une petite quantité d'eau, mais partiellement décomposé quand il est mis en contact avec un volume un peu considérable de ce liquide. On obtient un composé analogue en versant de l'ammoniaque dans une dissolution concentrée de chlorure de mercure.

On n'a pas encore déterminé avec certitude la composition des composés divers qu'on peut obtenir en faisant agir, soit le gaz ammoniac, soit l'ammoniaque; on les désigne ordinairement sous le nom d'*ammonio-chlorures*.

Lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en faible quantité dans une dissolution de chlorure de mercure, il se produit un précipité blanc, ou d'un blanc grisâtre; il contient du sulfure et du chlorure dans des proportions très-variables; plusieurs chimistes admettent que le précipité tout à fait blanc a une composition nettement définie, représentée par la formule $HgS + HgCl$. Il est rigoureusement insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique étendus; il est difficilement attaqué par l'eau régale.

Il est aisément décomposé par les alcalis, par les terres alcalines, et généralement par toutes les bases un peu fortes, à une température plus ou moins élevée. Il est du reste décomposé par la chaleur seule en chlorure et en sulfure, qui se subliment successivement.

On donne le nom d'*oxychlorures* à des composés très-variables, qu'on obtient en faisant agir sur le chlorure, soit l'oxyde de mer-

Digitized by Google

cure hydraté, soit une dissolution faible de potasse ou de soude en quantité limitée. Ces composés sont insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent aisément dans l'acide chlorhydrique ; leur couleur varie du rouge briqueté au noir. Lorsqu'on les chauffe très-lentement, ils laissent dégager de l'oxygène ; on obtient ensuite un sublimé de protochlorure et de chlorure.

Le mercure se combine directement avec l'iode, à l'aide d'une douce chaleur; on connaît plusieurs composés : les deux plus importants sont le *proto-iodure* Hg^2Io, et l'*iodure* $HgIo$. Tous les deux sont décomposés par les alcalis caustiques, et forment des iodures doubles, solubles, avec les iodures alcalins. Mercure et iode.

Proto-iodure. — On l'obtient par double décomposition, en traitant l'acétate d'oxydule par l'iodure de potassium, employé sans excès. Le précipité est d'un beau vert, insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide iodhydrique et dans les iodures alcalins ; lorsqu'on fait chauffer doucement ces dissolutions, le proto-iodure est décomposé, il se sépare du mercure métallique. A l'aide d'une douce chaleur, l'acide chlorhydrique produit aussi la décomposition du proto-iodure, avec séparation de mercure.

Iodure. — Ce composé peut être préparé par l'action directe de l'iode sur le métal, ou bien par double décomposition. Il est d'un beau rouge, fusible et très-volatil ; il ne paraît pas être décomposable par la chaleur. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool, dans l'acide iodhydrique et dans les iodures alcalins ; il se dissout également, à l'aide de la chaleur, dans le chlorure de mercure. Ces dissolutions, traitées par l'hydrogène sulfuré en petite quantité, laissent déposer des précipités blancs, qui contiennent du sulfure, de l'iodure, ou du chlorure de mercure. Il faut employer un très-grand excès d'hydrogène sulfuré, pour obtenir un précipité noir qui contienne la totalité du mercure à l'état de sulfure.

Traité par l'ammoniaque, l'iodure de mercure devient blanc ; on admet qu'il se produit un *ammonio-iodure*.

Le mercure se combine directement avec l'arsenic, même à la température ordinaire. Ainsi, lorsqu'on triture longtemps dans un mortier du mercure avec de l'arsenic, ou bien avec des minéraux qui contiennent de l'arsenic, tels que les arséniures et les sulfo-arséniures métalliques, il se forme une quantité appréciable, souvent même considérable, d'arséniure de mercure. Ce com- Mercure et arsenic.

Digitized by Google

posé se forme plus facilement en présence de l'eau que lorsqu'on opère sur des matières parfaitement desséchées.

Il est pulvérulent, d'un gris noir; la chaleur le décompose partiellement, sans cependant produire la séparation nette de l'arsenic et du mercure. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique et par les acides non oxydants; il est aisément dissous par l'acide azotique et par l'eau régale.

Mercure et cyanogène. On soupçonne l'existence d'un cyanure correspondant à l'oxydule, mais on n'a bien étudié qu'un seul composé du cyanogène et du mercure; sa composition est représentée par la formule $HgCy$. Il est blanc, assez facilement décomposable par la chaleur, soluble dans l'eau, bien plus à chaud qu'à froid. Sa dissolution chaude et concentrée laisse déposer par refroidissement de très-beaux cristaux prismatiques.

Les acides faibles ne paraissent pas avoir d'action notable sur sa dissolution étendue. Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés le décomposent avec dégagement d'acide cyanhydrique. Lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur la dissolution étendue de cyanure de mercure, on obtient la précipitation totale du mercure à l'état de sulfure, pourvu que le réactif soit en grand excès.

Amalgames. Le mercure a beaucoup d'affinité pour un grand nombre de métaux, notamment pour les métaux alcalins, pour le zinc, l'étain, le plomb, le cuivre, l'argent et l'or; il ne se combine pas, ou du moins il ne se combine que très-difficilement, avec les métaux terreux, avec le fer et avec le platine.

Les amalgames sont tous dissous par le mercure liquide; lorsqu'on soumet ces dissolutions métalliques à une forte compression dans des sacs en peau de chamois, ou dans des appareils présentant des ouvertures fermées par des disques de bois, le mercure libre passe en grande partie à travers les pores de la peau et du bois. La matière comprimée, solide ou molle, suivant l'énergie de la compression, ne contient que très-peu de mercure libre. On a même pu préparer ainsi des amalgames de composition définie.

Tous les amalgames sont décomposés par la chaleur, et le mercure est mis en liberté; les vapeurs mercurielles entraînent des proportions variables des métaux qui étaient combinés avec le mercure. Il est, de plus, assez difficile de volatiliser la totalité de

Digitized by Google

ce métal par calcination des amalgames formés par certains métaux, tels que l'étain, l'argent et l'or.

§ 1. — Combinaisons du mercure avec l'oxygène.

Nous passerons très-rapidement sur les caractères des deux oxydes de mercure ; l'un, l'oxydule, est très-instable lorsqu'il est isolé ; il se décompose spontanément, même à la température ordinaire ; l'autre, l'oxyde, est plus stable ; on a pu l'obtenir à l'état anhydre et à l'état d'hydrate, mais on n'a pas ordinairement l'occasion de produire ou d'examiner l'oxyde de mercure libre, dans les opérations analytiques. Nous insisterons seulement sur les caractères principaux des sels de mercure.

OXYDULE DE MERCURE. Hg^2O.

On n'obtient l'oxydule de mercure que par voie humide, en décomposant un sel d'oxydule par une dissolution de potasse ou de soude. Le précipité obtenu doit être lavé par décantations et tout à fait à froid. On parvient difficilement à enlever à l'oxydule la totalité des sels alcalins dont il est imprégné ; il se décompose presque toujours en partie avant que le lavage soit terminé. La décomposition est plus rapide lorsqu'on lave le précipité avec de l'eau bouillante, et on voit presque immédiatement paraître des globules de mercure.

La dessiccation du précipité, lorsqu'on est parvenu à le laver sans le décomposer partiellement, présente autant de difficulté que le lavage ; on doit la faire sous la cloche de la machine pneumatique.

L'oxydule doit contenir :

Mercure	96,15
Oxygène	3,85
	100,00

SELS D'OXYDULE DE MERCURE.

L'oxydule de mercure acquiert une certaine stabilité en se combinant avec les acides ; il se comporte comme une base assez forte à la température ordinaire. Tous les sels sont décomposés

Digitized by Google

par la chaleur; ils sont tous décomposés avec assez de facilité par les corps avides d'oxygène, notamment par la plupart des métaux, qui séparent le mercure à l'état métallique.

On a préparé plusieurs séries de sels : les sels basiques, neutres et acides. Presque tous les sels acides, et plusieurs sels neutres, sont solubles dans l'eau; les sels basiques sont généralement insolubles ou très-peu solubles.

L'oxydule de mercure combiné avec les acides a une faible tendance à absorber l'oxygène, et à passer à l'état d'oxyde ; ainsi, les dissolutions acides des sels d'oxydule, exposées pendant longtemps au contact de l'air, contiennent une proportion appréciable d'oxyde; mais on ne parvient à transformer la totalité de l'oxydule en oxyde qu'en faisant agir l'acide azotique en certain excès, et à la température de l'ébullition. Les sels d'oxydule n'exercent pas d'action réductrice appréciable.

Azotates. — On prépare aisément l'azotate neutre d'oxydule, en traitant le mercure en excès par l'acide azotique faible, à une douce chaleur ; on décante la liqueur acide avant que le métal soit entièrement dissous ; on concentre lentement la dissolution, en évitant le contact de l'air, et on laisse refroidir. Il se produit des cristaux blancs, très-nets, dont la composition répond à la formule AzO^5Hg^2O+3HO. Ces cristaux sont solubles dans une petite quantité d'eau ; lorsqu'on ajoute à leur dissolution une quantité d'eau suffisante, on voit se former un précipité cristallin de sous-azotate ; la liqueur contient un azotate acide.

Le précipité de sous-sel paraît avoir une composition bien définie, représentée par la formule $2AzO^5+3Hg^2O+3HO$. On n'a pas déterminé la composition du sel acide qui reste dissous.

Dans quelques opérations analytiques, on obtient des sous-azotates d'oxydule de composition variable. Citons un exemple : on traite le mercure en grand excès par l'acide azotique faible ; on évapore lentement à sec ; on traite le résidu par l'eau, et on sépare le mercure qui n'a pas été attaqué par l'acide. La liqueur contient de l'azotate neutre d'oxydule ; la partie indissoute est du sous-azotate d'oxydule, qui ne renferme pas plus de 1 équivalent d'acide azotique pour 2 équivalents d'oxydule. Les sous-sels ainsi obtenus sont presque rigoureusement insolubles dans l'eau ; ils se dissolvent aisément dans l'acide azotique étendu.

Lorsqu'on évapore lentement jusqu'à siccité la dissolution d'un

Digitized by Google

azotate d'oxydule, le résidu, chauffé à 100 degrés, est un mélange de sels basiques d'oxydule et d'oxyde; ces sels perdent entièrement l'acide azotique à une température inférieure à 200 degrés, en laissant, comme résidu, de l'oxyde de mercure.

Acétates. — On produit l'acétate neutre soit par double décomposition, soit en faisant chauffer à l'ébullition l'oxyde de mercure dans l'acide acétique; l'acide organique ramène à l'état d'oxydule au moins une partie de l'oxyde; la liqueur acide et bouillante contient les deux oxydes de mercure, combinés avec l'acide acétique; l'acétate d'oxydule, très-peu soluble à froid, se sépare par refroidissement en cristaux d'un blanc nacré.

L'acétate d'oxydule est décomposé par l'eau bouillante en un sous-sel blanc, insoluble, et en un sel acide, soluble et cristallisable. En évaporant à sec une dissolution acétique contenant de l'oxydule, on obtient l'acétate neutre inaltéré; lorsqu'on fait chauffer le résidu au-dessus de 100 degrés, l'acide acétique agit partiellement comme réductif, on obtient du mercure métallique.

Sulfates. — Le sulfate neutre d'oxydule est peu soluble dans l'eau froide, et n'est même pas très-soluble dans l'eau bouillante, il se dissout plus aisément, mais lentement, dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, ce qui paraît démontrer l'existence d'un sulfate acide. Il n'est pas décomposé par l'eau bouillante avec autant de facilité que l'azotate et l'acétate neutres.

Cependant on obtient un sous-sel en faisant chauffer longtemps à l'ébullition la dissolution du sulfate neutre, et en laissant refroidir. La composition du sous-sulfate ne paraît pas être constante, et le dépôt blanc qui se produit dans ces conditions est probablement un mélange en proportions variables de sulfate neutre peu soluble et d'un sous-sel défini moins soluble encore.

Le sulfate neutre peut être préparé par double décomposition; on le produit encore en faisant agir sur le mercure l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau : si l'acide est trop concentré, on n'obtient que du sulfate d'oxyde de mercure.

Carbonates. — L'oxydule de mercure peut se combiner avec l'acide carbonique, et former plusieurs carbonates dont la composition n'a pas été déterminée.

On produit ces composés en versant des dissolutions de carbonates neutres ou de bicarbonates alcalins dans un sel d'oxydule

Digitized by Google

dissous dans l'eau. Les carbonates neutres produisent des précipités jaunes ; les bicarbonates donnent des précipités blancs.

On ne parvient pas à laver ces précipités avec de l'eau froide : ils noircissent lorsqu'on emploie l'eau bouillante pour le lavage ; ils changent également de couleur quand on les chauffe à 100 degrés, après les avoir imparfaitement lavés à froid.

Les carbonates d'oxydule n'ont donc pas une stabilité notablement plus grande que celle de l'oxydule isolé.

Phosphates. — L'acide phosphorique forme avec l'oxydule de mercure plusieurs composés peu solubles dans l'eau, solubles dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique faibles, décomposés presque complétement par l'acide chlorhydrique étendu ; ce dernier acide dissout l'acide phosphorique et transforme l'oxydule en protochlorure insoluble.

En versant du phosphate de soude ordinaire dans la dissolution d'un sel neutre d'oxydule de mercure, on obtient un précipité blanc, volumineux et gélatineux, de phosphate d'oxydule, dont la composition paraît correspondre à celle du phosphate de soude. Le précipité ne peut être que difficilement débarrassé par lavages des sels alcalins dont il est imprégné ; il est assez nettement insoluble dans l'eau, il se dissout en petite quantité dans un certain nombre de dissolutions salines.

On obtient encore un phosphate d'oxydule nettement insoluble en suivant la marche indiquée dans notre premier volume.

On traite par l'acide azotique, dans une capsule de porcelaine, une petite quantité d'un phosphate, par exemple de phosphate de soude, et du mercure en assez grand excès ; on évapore très-lentement jusqu'à siccité ; on chauffe le résidu à 100 degrés, tant qu'il se dégage de l'acide azotique ou des vapeurs rutilantes ; on traite par l'eau ; on évapore de nouveau à siccité ; on fait chauffer le résidu à 100 degrés ; on traite encore une fois le résidu par l'eau.

La soude se dissout en totalité à l'état d'azotate ; la matière insoluble, séparée du mercure métallique, est un mélange de phosphate et de sous-azotate d'oxydule.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, ces réactions peuvent être utilisées pour séparer l'acide phosphorique de toutes les bases assez fortes pour que leurs azotates résistent bien à l'évaporation à sec et à la dessiccation à 100 degrés.

Digitized by Google

Arséniates. — Les arséniates d'oxydule ont des propriétés analogues à celles des phosphates.

Par double décomposition d'un sel neutre d'oxydule et d'un arséniate alcalin, on obtient de l'arséniate d'oxydule blanc, gélatineux, difficile à laver, presque nettement insoluble dans l'eau, mais partiellement soluble dans plusieurs dissolutions salines.

Il se dissout aisément dans l'acide azotique étendu, il est complétement décomposé par l'acide chlorhydrique faible.

Caractères généraux. — Nous prendrons pour exemple la dissolution d'azotate neutre d'oxydule de mercure.

Les dissolutions de potasse et de soude produisent des précipités noirs d'oxydule de mercure, insolubles dans un excès de réactifs. Par lavages à l'eau bouillante, ces précipités s'altèrent promptement, et on y distingue aisément la présence de globules de mercure.

L'ammoniaque produit également un précipité noir, insoluble dans un excès de réactif; lorsque, après l'avoir lavé pendant quelque temps avec de l'eau froide, on le fait chauffer avec un peu d'acide azotique concentré, le précipité devient blanc; il est alors identique avec celui que produit l'ammoniaque dans l'azotate d'oxyde de mercure.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte à très-peu près comme l'ammoniaque, et donne un précipité noir, qui devient blanc lorsqu'on le fait chauffer avec un peu d'acide azotique concentré, après l'avoir lavé à l'eau froide.

Les carbonates neutres alcalins produisent des précipités jaunes, qui paraissent contenir l'oxydule à l'état d'hydrocarbonate. Ces précipités sont un peu solubles dans un grand excès de réactifs; ils deviennent noirs lorsqu'on les lave à l'eau bouillante. Les bicarbonates alcalins donnent des précipités blancs, notablement solubles dans un grand excès de réactifs, devenant noirs à la température de l'ébullition.

Le cyanure de potassium donne presque immédiatement un dépôt de mercure métallique; la liqueur contient du cyanure de mercure $HgCy$.

Le phosphate et l'arséniate de soude produisent des précipités blancs, de phosphate et d'arséniate d'oxydule, un peu solubles dans un excès de réactifs, disparaissant de suite dans l'acide azo-

Digitized by Google

tique ; ces précipités deviennent noirs lorsqu'on les fait chauffer pendant très-longtemps à l'ébullition.

L'acide oxalique donne un précipité blanc d'oxalate d'oxydule, assez nettement insoluble dans l'eau, aisément soluble dans l'acide azotique un peu concentré. Il devient rapidement noir à l'ébullition.

Le prussiate jaune produit un précipité blanc, gélatineux ; le prussiate rouge donne un précipité brun, qui devient très-lentement blanc.

L'hydrogène sulfuré, employé même en petite quantité, produit de suite un précipité noir ; mais il est nécessaire de faire agir un grand excès de réactif pour produire la précipitation totale du mercure à l'état de sulfure. Le précipité se rassemble assez lentement ; il n'est pas notablement soluble dans un excès d'hydrogène sulfuré.

Le sulfhydrate d'ammoniaque produit un précipité noir de protosulfure de mercure, insoluble dans l'ammoniaque et dans le sulfhydrate en excès. Lorsque le réactif est très-sulfuré, et lorsqu'on prolonge le contact du précipité avec la liqueur, on obtient du sulfure de mercure $Hg S$, également noir et insoluble dans le sulfhydrate. Cette transformation peut être mise en évidence par l'action d'une dissolution de potasse.

Tant que le précipité contient du protosulfure de mercure, la dissolution alcaline ne le dissout pas en totalité : elle laisse un résidu grisâtre, qu'il est facile de reconnaître pour du mercure très-divisé. Lorsque le précipité ne contient que du sulfure $Hg S$, il se dissout intégralement dans la liqueur alcaline.

L'acide chlorhydrique étendu produit un précipité blanc de protochlorure de mercure, insoluble à froid dans les liqueurs contenant un peu d'acide azotique ou chlorhydrique libre, se dissolvant très-lentement dans l'eau régale à l'aide d'une douce chaleur. Ce précipité se dissout en proportion appréciable dans les dissolutions des chlorures alcalins ; au contact de l'ammoniaque et des alcalis caustiques, il devient rapidement noir.

Il n'est pas décomposé par les carbonates alcalins à la température de l'ébullition.

L'iodure de potassium, employé en dissolution un peu étendue et sans excès, produit un précipité vert de protoiodure de mercure ; lorsque la dissolution de l'iodure alcalin est concentrée, le

Digitized by Google

précipité est d'un jaune verdâtre, et contient un mélange des deux iodures de mercure [1].

Dans tous les cas le précipité devient presque noir quand on ajoute un excès d'iodure de potassium ; il se dissout ensuite entièrement dans un plus grand excès du réactif.

Le chromate neutre de potasse produit un précipité rouge de chromate d'oxydule, devenant très-lentement noir quand on le fait chauffer à 100 degrés.

L'acide sulfurique étendu produit un précipité blanc, cristallin, dans la dissolution concentrée d'azotate ; le précipité de sulfate d'oxydule se dissout promptement dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Dans cette dissolution acide, l'acide chlorhydrique faible précipite encore le mercure à l'état de protochlorure blanc. Toutefois, la précipitation du mercure n'est pas complète lorsqu'on a employé une trop grande quantité d'acide sulfurique.

Le sulfate de protoxyde de fer, l'acide hypophosphoreux et les autres agents réducteurs d'une énergie correspondante, précipitent le mercure à l'état métalliqne. Le protochlorure d'étain agit moins facilement, parce qu'il produit d'abord un précipité de protochlorure de mercure.

Le cuivre, le zinc, le fer et plusieurs autres métaux précipitent rapidement le mercure, sous forme de petits globules métalliques : lorsqu'on plonge une lame de cuivre bien décapée dans une liqueur contenant un sel d'oxydule, on voit de suite la lame de cuivre blanchir, par suite de la formation d'un amalgame. Dans la précipitation du mercure par le zinc, ce dernier métal ne paraît pas s'amalgamer.

Caractères distinctifs. — On reconnaît aisément la présence du mercure dans une dissolution, en y plongeant pendant quelques minutes une lame de cuivre bien décapée : la lame blanchit d'une manière sensible, alors même que la dissolution proposée ne renferme qu'une quantité extrêmement faible de mercure.

On distingue ensuite l'état d'oxydation du métal, en versant quelques gouttes d'acide chlorhydrique faible dans une autre

[1] On ne parvient à obtenir par double décomposition le proto-iodure de mercure tout à fait exempt d'iodure, qu'en employant la dissolution d'acétate neutre d'oxydule de mercure.

Digitized by Google

partie de la dissolution ; on sépare le précipité blanc lorsqu'il se produit, et on le traite par l'ammoniaque. Lorsque le précipité produit par l'acide chlorhydrique devient noir au contact de l'ammoniaque, on peut affirmer que la dissolution proposée renferme de l'oxydule de mercure ; quand l'acide chlorhydrique ne produit aucun précipité, on peut être certain que la dissolution contient la totalité du mercure à l'état d'oxyde.

Il est quelquefois utile de constater si une dissolution, renfermant de l'oxydule, contient en outre de l'oxyde de mercure. On arrive au résultat en opérant de la manière suivante.

On traite la dissolution par l'acide chlorhydrique faible, employé en quantité seulement suffisante pour la précipitation totale de l'oxydule à l'état de protochlorure ; on laisse le précipité se rassembler ; on plonge une lame de cuivre dans la liqueur acide : la présence de l'oxyde de mercure est constatée par la couleur blanche que prend la lame de cuivre.

Il est plus difficile de reconnaître avec certitude l'état d'oxydation du mercure dans une substance insoluble, à froid, dans l'acide azotique faible ; on peut seulement, dans la plupart des cas, constater la présence du métal. On peut opérer par voie humide ou par voie sèche.

Par voie humide, on imprègne la matière d'une petite quantité d'eau ; on la frotte pendant quelques instants, avec un bouchon, sur une lame de cuivre bien décapée : le cuivre blanchit toutes les fois que la matière renferme un peu de mercure.

Par voie sèche, on imprègne la substance avec une dissolution concentrée de potasse, ou bien on la mélange intimement avec son poids de chaux éteinte et légèrement humectée. On introduit la matière dans un tube de verre long de $0^m,15$ à $0^m,20$; on la chauffe au-dessus du rouge sombre, au chalumeau ou à la lampe, en inclinant le tube. Tous les composés du mercure sont détruits par la potasse ou par la chaux : le mercure, mis en liberté, se volatilise ; ses vapeurs viennent se condenser dans la partie froide du tube, sous forme d'une rosée blanche et métallique. On réunit aisément le mercure divisé en un seul globule, en passant une baguette de verre sur les parois du tube.

Dans cette expérience, on doit préférer la potasse à la chaux, lorsqu'on sait que la substance proposée peut contenir le mercure combiné avec le chlore, avec le brome ou avec l'iode.

Digitized by Google

OXYDE DE MERCURE. HgO.

L'oxyde anhydre est obtenu par la calcination modérée du mercure au contact de l'air, ou par la décomposition lente de l'azotate d'oxydule ou d'oxyde de mercure. Sa couleur varie du jaune orangé au rouge foncé. Il est décomposé par la chaleur un peu au-dessus du rouge sombre ; il est notablement soluble dans l'eau, et il communique à ce liquide sa saveur âcre et désagréable. Il est aisément réduit par tous les corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène ; on l'emploie quelquefois, dans les laboratoires, comme agent d'oxydation. Il se dissout assez facilement dans les acides qui n'ont pas d'action réductrice ; il ne paraît pas pouvoir se combiner avec l'acide carbonique.

L'oxyde de mercure devient blanc au contact de l'ammoniaque ; le composé qui se produit est insoluble dans l'eau.

L'oxyde se dissout aisément, à l'aide de la chaleur, dans les dissolutions concentrées de crème de tartre et de cyanure de mercure ; il est insoluble dans les dissolutions de potasse et de soude, et ne forme pas de combinaisons avec les alcalis.

On peut préparer l'oxyde de mercure hydraté ; mais ce composé est très-peu stable, il perd l'eau d'hydratation à une température peu élevée. Les propriétés de l'hydrate sont, du reste, à très-peu près celles de l'oxyde anhydre.

L'oxyde de mercure contient :

Mercure	92,59
Oxygène	7,41
	100,00

SELS D'OXYDE DE MERCURE.

L'oxyde de mercure est une base un peu moins forte que l'oxydule. Tous les sels sont décomposés par la chaleur ; ils sont décomposés plus facilement encore par tous les corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène.

L'oxyde de mercure forme, avec la plupart des acides, des sels neutres, des sels acides et des sels basiques. Les sels neutres sont généralement solubles dans une petite quantité d'eau, et décomposés quand on les met en présence d'un volume un peu

Digitized by Google

grand de ce liquide : la décomposition donne lieu à des sels basiques et à des sels acides.

Le chlorure et le cyanure de mercure ne sont pas décomposés par l'eau, et de là résultent des différences assez notables dans les actions qu'exercent les divers réactifs ordinairement employés dans les laboratoires, lorsqu'on les fait agir sur les dissolutions de chlorure et de cyanure, ou sur les sels, tels que le sulfate et l'azotate.

Les sels acides sont indécomposables par l'eau seule ; les sels basiques, traités pendant longtemps par l'eau bouillante, sont presque tous partiellement décomposés, et cèdent à l'eau la plus grande partie de leur acide.

Sulfates. — On obtient le sulfate neutre en traitant le mercure métallique par l'acide sulfurique concentré et en excès, et en expulsant l'acide libre par l'évaporation à sec. Il est blanc, inaltérable à l'air ; il n'est décomposé par la chaleur qu'au-dessus du rouge sombre. Il est décomposé rapidement par l'eau en sel acide qui se dissout, et en sous-sulfate très-peu soluble et jaune. Le sous-sel est connu sous le nom de *turbith minéral.*

Le sous-sulfate est un peu plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, en sorte qu'il est possible de l'obtenir en petits cristaux. Le sulfate acide est incristallisable.

Le sulfate neutre se combine avec le sulfate d'ammoniaque ; le sel double se dissout dans l'eau, sans décomposition. Le sous-sulfate de mercure peut aussi former un sel double avec le sulfate d'ammoniaque : ce composé est peu soluble dans l'eau, et il est lentement décomposé par ce liquide.

Le sulfate neutre et le sous-sulfate, traités par l'ammoniaque en excès, perdent à peu près la totalité de leur acide : il se forme du sulfate d'ammoniaque qui se dissout, et un composé blanc, nettement insoluble, qui renferme, avec l'oxyde de mercure, de l'azote et de l'hydrogène. Traité par l'acide sulfurique étendu, ce composé blanc se dissout aisément ; la liqueur acide renferme du sulfate d'ammoniaque.

Azotates. — On obtient difficilement l'azotate neutre solide, en faisant chauffer à l'ébullition du mercure dans de l'acide azotique en excès, et en laissant refroidir quand le métal a été dissous en totalité. L'azotate se dépose, par le refroidissement, en une masse cristalline. Il est décomposé par l'eau en un sel

Digitized by Google

acide qui reste dissous, et en un sous-sel de couleur jaune, peu soluble dans l'eau, auquel on a donné le nom de *turbith nitreux*. Il n'y a plus dépôt de sous-sel lorsqu'on traite l'azotate neutre par de l'eau acidulée par l'acide azotique.

La couleur et la composition du sous-azotate varient beaucoup avec les conditions dans lesquelles il est produit. Lorsqu'on emploie l'eau froide, le dépôt est presque blanc ; il est d'un beau jaune lorsqu'on fait agir l'eau bouillante pendant peu de temps ; il est d'un jaune orangé, et ne renferme plus que très-peu d'acide azotique, lorsqu'on fait chauffer pendant plusieurs heures avec une grande quantité d'eau. L'acide azotique dissout facilement ces divers composés ; la liqueur acide, traitée par l'ammoniaque sans excès, ne laisse déposer aucun précipité. On obtient, par évaporation lente, des cristaax blancs d'azotate double de mercure et d'ammoniaque. Le sel double n'est pas décomposé par l'eau comme l'azotate neutre de mercure. Les sous-azotates se combinent également avec l'azotate d'ammoniaque, et forment des composés peu solubles dans l'eau.

Lorsqu'on traite l'azotate neutre par l'ammoniaque en excès, il se forme de l'azotate d'ammoniaque qui se dissout, et un composé blanc, qui renferme de l'oxyde de mercure, de l'azote et de l'hydrogène, analogue à celui qu'on obtient en faisant agir l'ammoniaque sur le sulfate neutre ; mais il ne se dissout que très-difficilement dans l'acide azotique étendu.

Acétates. — On obtient l'acétate neutre en faisant agir à froid l'acide acétique sur l'oxyde de mercure : il est déliquescent, incristallisable, soluble dans l'alcool ; il est décomposé par l'eau en un sel très-acide, et en un sous-sel peu soluble, d'un jaune plus ou moins foncé suivant la quantité d'eau employée. A la température de l'ébullition, l'acétate est décomposé ; l'acide acétique réduit l'oxyde de mercure, et le ramène à l'état d'oxydule.

L'ammoniaque en excès enlève à peu près complétement l'acide acétique à l'oxyde de mercure, et donne naissance à un composé blanc, insoluble dans l'eau, analogue à ceux qu'on obtient avec le sulfate et avec l'azotate.

Caractères généraux. — Nous exposerons les réactions principales de la dissolution de chlorure de mercure, ne contenant que très-peu d'acide chlorhydrique libre.

Digitized by Google

Les alcalis employés sans excès produisent des précipités d'un jaune rougeâtre, qui retiennent une notable proportion de chlore après des lavages très-prolongés : on peut les considérer comme des *oxychlorures*. Les alcalis en excès précipitent l'oxyde de mercure, insoluble dans les réactifs, mais sensiblement soluble dans l'eau pure. La précipitation par les alcalis fixes ne peut donc pas être utilisée dans les opérations analytiques.

Lorsqu'on ajoute du sel ammoniac à la dissolution de chlorure de mercure avant de faire agir la potasse ou la soude, on obtient un précipité blanc, tout à fait insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique ; il contient du mercure, du chlore, de l'azote et de l'hydrogène.

Le carbonate de potasse produit un précipité d'un rouge brun, insoluble dans un excès de réactif, retenant une certaine proportion de chlore, même après des lavages prolongés, un peu soluble dans l'eau pure. Le carbonate de soude se comporte comme le carbonate de potasse. Lorsqu'on ajoute du sel ammoniac avant de faire agir les carbonates alcalins, on obtient un précipité blanc, analogue à celui que donnent les alcalis fixes dans les mêmes circonstances.

Les bicarbonates alcalins ne produisent aucun précipité ; quelquefois cependant on voit se former un précipité d'un brun rouge, lorsqu'on emploie comme réactif une dissolution de bicarbonate préparée depuis un certain temps ; mais cela provient de ce que le bicarbonate contient du carbonate neutre.

L'ammoniaque produit un précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique, identique à celui que donnent les alcalis dans une dissolution de chlorure de mercure, contenant du sel ammoniac. Le carbonate d'ammoniaque produit le même précipité blanc.

Le cyanure de potassium ne donne pas de précipité, à moins que les liqueurs ne soient très-concentrées ; dans ce cas, il se forme un léger trouble, qui disparaît par un excès de réactif.

L'acide oxalique, les oxalates solubles, le phosphate et l'arséniate de soude ne produisent aucun précipité ; l'addition d'ammoniaque donne naissance à un précipité blanc, qui paraît contenir seulement de l'azote, de l'hydrogène, du chlore et du mercure.

Le sulfate de protoxyde de fer, même en dissolution concen-

Digitized by Google

trée, ne sépare pas de mercure métallique; l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux, le protochlorure d'étain produisent des précipités blancs de protochlorure de mercure. Il faut faire agir les réductifs en grand excès, et pendant un temps très-long, pour obtenir la transformation complète du protochlorure en mercure métallique.

Le cuivre précipite immédiatement le mercure et se recouvre d'amalgame. Le zinc précipite également le mercure; mais il n'y a combinaison des deux métaux que dans le cas où la dissolution renferme un certain excès d'acide chlorhydrique libre. Il est toujours difficile de précipiter complétement le mercure par le cuivre ou par le zinc.

L'iodure de potassium produit un précipité d'un rouge foncé d'iodure de mercure, soluble dans un excès d'iodure alcalin, dans le chlorure de mercure, dans l'acide chlorhydrique, etc. En raison de cette solubilité dans les acides et dans plusieurs dissolutions salines, il est presque impossible d'obtenir la précipitation totale de l'iode ou du mercure à l'état d'iodure de mercure.

Le chromate de potasse donne un précipité d'un rouge orangé de chromate de mercure peu soluble; il ne se forme qu'un léger trouble, ou même il ne se produit aucun précipité, lorsqu'on opère avec des liqueurs étendues.

L'hydrogène sulfuré, employé en petite proportion, produit un précipité d'un blanc plus ou moins grisâtre, restant longtemps en suspension, contenant du sulfure et du chlorure de mercure. Ce premier précipité devient progressivement noir à mesure qu'on fait arriver une plus grande quantité de réactif. La précipitation du mercure à l'état de sulfure est complète seulement lorsque l'hydrogène sulfuré est en excès considérable : le précipité est alors parfaitement noir; il se rassemble avec netteté au bout de plusieurs heures.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, ajouté d'abord en petite quantité, produit un précipité noir qui devient blanc par l'agitation : le précipité devenu blanc reste longtemps en suspension; il devient tout à fait noir, et se trouve composé seulement de sulfure de mercure, lorsqu'on fait agir le sulfhydrate d'ammoniaque en grand excès. Le sulfure noir est insoluble dans le sulfhydrate, mais il se rassemble avec lenteur.

Le prussiate jaune produit un précipité blanc, devenant lente-

Digitized by Google

ment bleu ; la précipitation du mercure n'est pas complète. Le prussiate rouge ne produit aucun précipité.

Nous avons exposé précédemment les principales propriétés de l'azotate et du sulfate de mercure : les dissolutions de ces deux sels ne sont stables qu'en présence d'un certain excès d'acide. De là résultent quelques différences dans les caractères généraux entre les dissolutions d'azotate et de sulfate de mercure et celle du chlorure. A ces différences, dont il est facile de se rendre compte, nous ajouterons les suivantes :

La dissolution faiblement acide d'azotate de mercure, traitée par le phosphate de soude ou par l'acide oxalique, laisse déposer des précipités blancs de phosphate ou d'oxalate de mercure, solubles dans l'acide azotique un peu concentré. Les mêmes réactifs donnent des précipités analogues dans la dissolution peu acide du sulfate : les précipités se dissolvent plus promptement dans l'acide sulfurique faible que dans l'acide azotique.

Substances organiques. — La présence des matières organiques modifie beaucoup la plupart des réactions que nous venons d'exposer, notamment les actions des alcalis, des carbonates alcalins, de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate d'ammoniaque. Ces modifications sont tellement irrégulières, que nous ne pouvons en signaler qu'un bien petit nombre.

Lorsqu'on fait agir une dissolution alcaline de potasse ou de soude sur une liqueur acide renfermant un sel de mercure et des substances organiques, il ne se produit souvent qu'un très-faible précipité : une partie du mercure reste dans la liqueur. Le précipité contient toujours une certaine proportion des substances organiques ; sa couleur n'est jamais celle de l'oxyde de mercure hydraté pur, elle est plus pâle ou même tout à fait blanche.

Avec les carbonates neutres alcalins, il ne se produit presque jamais de précipité, ou, s'il s'en produit un, il renferme des combinaisons diverses de l'oxyde de mercure avec les matières organiques, et la précipitation du mercure est seulement partielle. Si, après avoir ajouté un certain excès d'alcalis ou de carbonates alcalins, on porte la liqueur à l'ébullition, les substances organiques agissent comme réductifs sur l'oxyde de mercure ; il se forme un dépôt noir de mercure métallique très-divisé, qu'il est difficile de réunir en globules.

On n'arrive presque jamais à précipiter complétement le mer-

Digitized by Google

cure à l'état de sulfure en faisant agir l'hydrogène sulfuré en grand excès. Il y a souvent précipitation partielle, et le précipité contient une certaine proportion des substances organiques. Par le sulfhydrate d'ammoniaque employé en grand excès, on parvient ordinairement, mais non pas d'une manière certaine, à précipiter entièrement le mercure. Le précipité est rarement noir, et il contient presque toujours une assez forte proportion de matières organiques.

On est assez fréquemment embarrassé lorsqu'il s'agit de constater une petite quantité de mercure en présence d'une forte proportion de matières organiques ; on peut, dans la plupart des cas, réussir à mettre le mercure en évidence en opérant de la manière suivante :

On traite la matière proposée, desséchée et divisée, autant que possible, par l'acide azotique concentré et bouillant. On laisse l'acide agir pendant plusieurs heures. On étend d'eau ; on ajoute de la potasse pure en grand excès ; on fait chauffer pendant plusieurs heures à 100 degrés ; on fait passer un courant de chlore, en ayant l'attention de cesser l'arrivée du gaz avant que l'alcali soit entièrement saturé. On laisse la liqueur se refroidir ; on acidule très-lentement par l'acide chlorhydrique étendu ; on expulse le chlore à une très-douce chaleur. On obtient ainsi une liqueur acide qui renferme la totalité du mercure, mais qui contient encore des matières organiques, produits des transformations qu'ont éprouvées les matières primitives sous les actions oxydantes énergiques de l'acide azotique, de la potasse et du chlore.

On traite la liqueur acide par l'ammoniaque et par le sulfhydrate ; il se forme un précipité complexe, qui renferme le mercure sous divers états chimiques et, de plus, des substances organiques. On attend que le précipité soit nettement rassemblé ; on le lave par décantations avec de l'eau pure ; on le fait passer sur un filtre ; on achève le lavage, et on fait sécher le filtre, avec la matière contenue, sous la cloche de la machine pneumatique. On divise le filtre et la matière ; on mélange intimement avec un volume égal de chaux sodée.

On introduit le mélange dans une petite cornue de verre, à col très-long ; on fait plonger à moitié l'ouverture du col dans de l'eau contenue dans une capsule de porcelaine ; on introduit dans le col, sur une longueur de $0^m,05$ à $0^m,06$, un linge fin ou du

Digitized by Google

papier à filtre, dont une partie doit plonger dans l'eau de la capsule. On chauffe très-lentement la cornue jusqu'à fusion du verre. Le mercure, mis en liberté et volatilisé, vient se condenser sur les parois froides du col de la cornue ou même dans l'eau de la capsule.

Entre les mains d'un chimiste habitué à ce genre d'expériences, la méthode que nous venons d'exposer permet presque toujours de constater la présence du mercure, et même de le peser avec une assez grande approximation.

§ 2. — Dosage du mercure.

La détermination du mercure peut être faite par des procédés divers, par voie humide et par voie sèche ; nous indiquerons les précautions les plus essentielles qu'il faut prendre dans les diverses méthodes pour obtenir des résultats exacts.

Premier exemple. Considérons d'abord une liqueur chlorhydrique ne contenant pas d'acide azotique, ne renfermant pas d'autre oxyde métallique que l'oxyde de mercure : on peut précipiter le mercure à l'état métallique, en employant le protochlorure d'étain, l'acide phosphoreux ou l'acide hypophosphoreux, ou bien précipiter le mercure à l'état de protochlorure en faisant agir un formiate alcalin.

Emploi du protochlorure d'étain. — On ajoute à la liqueur chlorhydrique proposée une proportion assez forte d'une dissolution chlorhydrique bien claire et fortement acide, de protochlorure d'étain. On fait chauffer pendant un quart d'heure environ jusqu'à l'ébullition ; on bouche la fiole et on laisse refroidir. Le mercure est entièrement séparé à l'état métallique lorsqu'on a employé une proportion suffisante de réactif.

La plus grande partie du métal est au fond de la fiole, sous forme d'une poudre grise ; on voit quelquefois des pellicules métalliques nager à la surface de la liqueur.

On agite un peu fortement, de manière à faire tomber ces pellicules au fond du liquide ; on procède ensuite au lavage par décantations, avec de l'eau fortement acidulée par l'acide chlorhydrique, et en évitant de faire chauffer. Lorsqu'on pense avoir enlevé au mercure la totalité des chlorures métalliques, on le

Digitized by Google

fait passer dans une petite capsule de porcelaine, exactement pesée. On dessèche le métal avec du papier à filtre; on parvient aisément à réunir tout le métal en un seul globule par la compression du papier. On pèse le métal dans la capsule.

On éprouve quelquefois de la difficulté à forcer le mercure divisé à se réunir en un globule; cette difficulté peut provenir de ce qu'on a fait passer dans la capsule le mercure imparfaitement lavé, ou bien de ce que la liqueur étant trop peu acide, le mercure est mélangé d'un peu de bioxyde d'étain. Dans tous les cas, on doit faire chauffer le métal dans l'acide chlorhydrique concentré, pendant cinq ou six minutes seulement, le laver ensuite par décantations dans la capsule, et le sécher de nouveau avec du papier. La facile réunion en un globule étant la preuve de la pureté du mercure, on ne doit peser le métal qu'après avoir obtenu cette réunion.

Observations. — En suivant cette méthode, il est possible d'arriver à un degré suffisant d'exactitude; mais il faut prendre des précautions nombreuses :

1° Il est indispensable que la liqueur proposée soit assez concentrée; car, dans une dissolution étendue, le protochlorure d'étain ramène très-facilement le chlorure de mercure à l'état de protochlorure, mais très-difficilement le protochlorure à l'état de mercure métallique. On ne peut pas songer à concentrer la liqueur par évaporation. Si donc elle est étendue, on doit renoncer à employer ce procédé de dosage; il faut précipiter et peser le mercure à l'état de protochlorure.

2° Alors même qu'on opère sur une liqueur très-concentrée, la première action du protochlorure d'étain est de transformer le chlorure de mercure en protochlorure : ce dernier est ensuite décomposé, lentement à une douce chaleur et en présence d'une proportion relativement faible du réductif, rapidement à la température de 100 degrés et lorsque le protochlorure d'étain est en excès considérable.

Les chlorures de mercure et le métal lui-même donnent des vapeurs très-appréciables, quand on les fait chauffer à 100 degrés dans une liqueur chlorhydrique; il est donc essentiel de faire agir le protochlorure d'étain en excès considérable, afin que son action réductrice soit certainement complète après un temps très-court d'ébullition.

Digitized by Google

3° Il se produit pendant l'opération une certaine quantité de bichlorure d'étain ; il faut prévenir la décomposition partielle des deux chlorures d'étain jusqu'à la fin des lavages; il faut donc opérer en présence d'une forte proportion d'acide chlorhydrique libre, et laver le mercure avec de l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique. Cette précaution n'est même pas toujours suffisante ; quelquefois le mercure est mélangé d'oxyde d'étain, qui s'oppose à sa réunion en un globule, et qui causerait une erreur notable dans la pesée. On évite cette cause d'erreur, en traitant le mercure divisé par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que la réunion en un globule soit obtenue.

4° La présence d'un peu d'acide azotique, ou de tout autre corps oxydant, empêche la réduction prompte et complète du protochlorure de mercure ; en présence de ces corps, on ne peut obtenir qu'un mélange de mercure et de protochlorure de mercure ; la pesée du métal réuni en globule ne donne pas un nombre exact.

Emploi des acides phosphoreux et hypophosphoreux.— Ces deux acides agissent un peu plus énergiquement que le protochlorure d'étain; cependant il faut encore en employer un excès considérable, et faire chauffer la liqueur chlorhydrique à l'ébullition pendant quelques minutes, pour obtenir la réduction totale du chlorure de mercure. Leur action est incomplète lorsque la liqueur proposée est étendue, ou bien lorsqu'elle renferme de l'acide azotique. La précipitation doit d'ailleurs être conduite absolument comme nous venons de l'indiquer pour l'emploi du protochlorure d'étain.

Toutes les fois qu'il est possible de se procurer une quantité suffisante d'acide hypophosphoreux, on doit l'employer pour la précipitation du mercure, de préférence au protochlorure d'étain et à l'acide phosphoreux ; son action réductrice est plus énergique, et on arrive plus aisément à séparer la totalité du mercure à l'état métallique.

On peut même, à la rigueur, faire agir cet acide sur une liqueur chlorhydrique contenant un peu d'acide azotique ; mais il faut, dans ce cas, employer une quantité beaucoup plus grande d'acide hypophosphoreux, une partie de cet acide étant transformée par l'acide azotique en acide phosphorique.

Digitized by Google

Emploi des formiates alcalins. — On emploie les formiates alcalins comme réductifs d'une énergie modérée, capables de ramener la totalité du chlorure de mercure à l'état de protochlorure, sans qu'il se sépare du mercure métallique. Leur action n'est pas influencée notablement par la présence d'une faible proportion d'acide azotique dans la liqueur proposée; ils agissent encore assez fortement sur les liqueurs étendues. En somme, ils peuvent être employés précisément dans les cas où les réductifs plus énergiques ne pourraient pas être appliqués, ou bien ne pourraient produire que très-difficilement la réduction totale du mercure à l'état métallique.

Nous décrirons la marche des opérations, en admettant qu'il s'agisse d'une liqueur chlorhydrique étendue, ne contenant pas d'acide azotique, ou ne renfermant qu'une faible proportion de cet acide. Lorsque la liqueur est fortement acide, on ajoute une dissolution un peu étendue de potasse, en quantité telle que la liqueur ne soit plus que faiblement acidulée.

On verse une dissolution concentrée de formiate de potasse; on place la fiole sur un bain de sable ou dans une étuve, et on la laisse pendant plusieurs jours exposée à une température voisine de 60 degrés. Le chlorure de mercure est lentement décomposé; on ne peut reconnaître à aucun caractère certain le moment où la transformation en protochlorure est terminée. L'habitude de cette opération peut seule indiquer quelle proportion de formiate il convient de faire agir, et quel temps il faut consacrer à la réduction.

Lorsqu'on suppose que tout le mercure est déposé à l'état de protochlorure, on décante la liqueur claire, on lui ajoute une nouvelle quantité du réductif, et on fait chauffer pendant un jour au moins jusque vers 70 degrés. S'il ne se produit aucun trouble, on peut admettre que tout le mercure se trouve dans le premier précipité.

Si, au contraire, il se forme un nouveau dépôt de protochlorure de mercure, il faut réunir toutes les matières, liqueurs et précipités, ajouter un peu de formiate, faire chauffer pendant un jour entier, entre 60 degrés et 70 degrés, décanter la liqueur claire, et l'essayer de nouveau par le formiate.

Lorsqu'on est parvenu certainement à précipiter la totalité du mercure à l'état de protochlorure, on lave le précipité par décan-

Digitized by Google

tations avec de l'eau pure, et en faisant chauffer chaque fois à 60 degrés environ. Le lavage étant terminé, on fait passer le précipité sur un filtre pesé d'avance ; on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau ; on calcule la proportion du mercure d'après l'augmentation de poids du filtre ; le protochlorure contient 84,95 pour 100 de mercure.

Observations. — Ce procédé de dosage est très-long, très-délicat ; il donne des résultats notablement moins exacts que la précipitation du mercure à l'état métallique. Les principales causes d'erreur sont les suivantes :

1° On arrive, bien que difficilement, à faire passer tout le chlorure à l'état de protochlorure, en évitant la formation de mercure métallique. Il suffit pour cela d'employer la proportion convenable de formiate, et de ne pas élever la température au delà de 60 degrés ; mais le protochlorure n'est pas rigoureusement insoluble dans une liqueur contenant des sels à acide organique et du chlorure alcalin. Il en résulte une perte assez variable, généralement assez faible en valeur absolue, mais importante lorsqu'il s'agit de doser une petite quantité de mercure contenu dans une liqueur très-étendue.

La perte est surtout notable lorsque, la liqueur proposée étant fortement acide, on est obligé d'ajouter beaucoup d'alcali pour saturer la majeure partie de l'acide libre ; on forme ainsi beaucoup de chlorure de potassium, lequel augmente très-notablement la solubilité du protochlorure de mercure.

2° le protochlorure est imprégné de sels alcalins : on ne parvient à l'en débarrasser complétement qu'en multipliant les décantations ; de là résulte une perte nouvelle, le protochlorure n'étant pas rigoureusement insoluble, et se trouvant entraîné en très-petite quantité dans chaque décantation.

Si donc on arrive à la détermination exacte du mercure d'après le poids du protochlorure desséché à 100 degrés, l'exactitude du nombre obtenu ne peut résulter que d'une compensation entre le protochlorure qui a été perdu pendant les opérations et les sels alcalins dont le protochlorure est resté imprégné, à la suite de lavages imparfaits.

Second exemple. Considérons maintenant une dissolution régale, contenant seulement du mercure : il est impossible d'employer les procédés

Digitized by Google

que nous venons d'exposer ; on doit précipiter le mercure à l'état de sulfure par l'ammoniaque et par le sulfhydrate.

On fait agir ce dernier réactif en grand excès ; on bouche la fiole, et on attend que le sulfure de mercure soit nettement déposé. On le lave par décantations avec de l'eau pure, assez longtemps pour enlever certainement la totalité des sels ammoniacaux dont le sulfure est imprégné. On reçoit ensuite le sulfure sur un filtre pesé d'avance ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau ; on considère l'augmentation de poids du filtre comme représentant le poids du sulfure HgS, qui contient 86,18 pour 100 de mercure.

Ce procédé de dosage est en apparence très-simple, mais il est d'une application très-délicate ; le sulfure se rassemble difficilement dans les dernières décantations, et on est exposé à en perdre une partie notable.

On peut éviter cette difficulté, en pesant le mercure à l'état métallique. On précipite le métal à l'état de sulfure par l'ammoniaque et par le sulfhydrate. On lave une seule fois le précipité par décantation ; on le fait passer sur un filtre, et on le lave pendant quelque temps avec de l'eau pure, sans s'attacher à lui enlever la totalité des sels ammoniacaux.

On fait sécher à 100 degrés ; on sépare autant que possible le sulfure du papier ; on mélange intimement le sulfure avec trois fois son volume de chaux sodée ; on divise le papier, on l'imprègne d'une dissolution concentrée de potasse ou de soude, et on le fait sécher. On introduit le tout dans une petite cornue de verre, dont le col vient plonger, sur la moitié seulement de son ouverture, dans de l'eau contenue dans une capsule de porcelaine. On introduit dans le col un linge fin ou du papier, plongeant dans l'eau. On chauffe très-lentement la cornue jusqu'au point de fusion du verre. Le mercure est entièrement mis en liberté et volatilisé. Ses vapeurs viennent se condenser sur la partie froide du col de la cornue, sur le linge ou sur le papier, qui ferment imparfaitement le col, et dans l'eau de la capsule.

Lorsque la panse de la cornue est entièrement fondue, on coupe le col vers la partie la plus voisine du fourneau, en projetant une goutte d'eau froide sur le verre qui est à une température élevée. On enlève le linge ou le papier, après avoir fait tomber dans la capsule le mercure qui est engagé dans les plis ; on redresse

Digitized by Google

verticalement le col de la cornue, et on fait tomber dans la capsule le mercure adhérent aux parois ; il suffit pour cela de faire couler un peu d'eau à l'intérieur du col. Le mercure est alors en totalité dans la capsule ; mais il est généralement très-divisé, au moins pour la plus grande partie. On le réunit en un seul globule, en opérant de la manière suivante :

On ajoute un peu d'acide chlorhydrique à l'eau de la capsule ; on fait chauffer à l'ébullition pendant un quart d'heure environ. On laisse refroidir, on décante la liqueur claire ; on la remplace par de l'eau chauffée à 50 ou à 60 degrés ; on agite le mercure avec une baguette de verre. Le métal se réunit promptement en plusieurs globules. On décante le liquide ; on sèche le mercure avec du papier à filtre : quand il est bien desséché, il se réunit de lui-même, ou sous la compression du papier, en un globule unique. On le fait alors passer dans une petite capsule pesée d'avance ; on pèse enfin le métal dans la capsule.

Observations. — Les précautions qu'il convient de prendre dans cette opération sont analogues à celles que nous ferons connaître pour les essais par voie sèche des minerais de mercure. On acquiert facilement l'habitude de l'opération, et on arrive aisément à un dosage suffisamment exact, toutes les fois qu'il s'agit d'un poids un peu notable, de 1 à 2 grammes par exemple, de mercure. On n'est exposé qu'à une seule cause de perte, à la condensation imparfaite des vapeurs de mercure, et la perte est à peu près indépendante de la quantité de métal à condenser.

Troisième exemple. On a quelquefois à doser le mercure contenu dans une dissolution acide, chlorhydrique ou régale, qui renferme divers oxydes ; on procède ordinairement comme nous venons de l'indiquer : on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate en excès ; on lave pendant quelque temps le précipité ; on le fait sécher à 100 degrés ; on le mélange avec de la chaux sodée ; on introduit le mélange, et le filtre imprégné de potasse, dans une petite cornue de verre. On chauffe lentement jusqu'à fusion de la panse de la cornue. Le mercure est volatilisé ; on le pèse à l'état métallique.

Les composés divers qui peuvent se trouver avec le sulfure de mercure dans le précipité donné par l'ammoniaque et par le sulfhydrate, ne s'opposent pas à la réduction du sulfure, à la volatilisation et à la condensation du métal.

S'il est, de plus, nécessaire de déterminer les oxydes que ren-

Digitized by Google

ferme la liqueur acide, on procède à une seconde série d'opérations, dans laquelle on ne tient pas compte de la présence du mercure.

Il est permis d'opérer ainsi lorsque les pesées doivent être faites sur des précipités calcinés, car tous les composés du mercure sont volatils ou sont décomposés par la chaleur.

Il n'en est pas de même lorsqu'on doit, pour la détermination de certains corps, peser des précipités desséchés à 100 degrés : dans ce cas, la présence du mercure oblige à modifier les opérations et à faire la séparation du mercure. Les procédés de séparation sont généralement assez simples, et nous n'avons à dire que quelques mots sur ce sujet.

Procédés de séparation. — Lorsque la liqueur proposée contient, avec le mercure, des alcalis, des terres alcalines, des terres, des métaux qui ne sont pas précipités à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré agissant sur une dissolution acide, on peut toujours précipiter complétement le mercure par l'hydrogène sulfuré, employé en grand excès.

La précipitation du métal à l'état de sulfure est complète, alors même que la liqueur proposée renferme de l'acide azotique. La seule précaution à prendre, dans ce cas, est d'étendre progressivement de beaucoup d'eau, à mesure que l'hydrogène sulfuré est en plus grand excès. Après avoir séparé le précipité du sulfure de mercure, on peut procéder aux séparations et aux dosages des oxydes qui sont restés dissous. On peut doser le mercure à l'état métallique, en traitant le précipité de sulfure par la chaux sodée, comme nous l'avons indiqué précédemment.

Lorsque la dissolution proposée contient des acides, de l'arsenic et de l'antimoine, on sépare le mercure par l'ammoniaque et par le sulfhydrate d'ammoniaque, en prenant les précautions que nous avons indiquées précédemment. Le sulfure de mercure ne retient pas, après des lavages suffisamment prolongés, une portion appréciable des sulfures d'arsenic et d'antimoine.

Nous ne parlons pas de la séparation du mercure d'avec le zinc, le cadmium, le nickel, le cobalt, le cuivre, etc..., parce qu'il est toujours préférable de diviser les opérations en deux parties : dans l'une on dose seulement le mercure sans tenir compte des autres métaux; dans l'autre on détermine les métaux sans se préoccuper du mercure.

Digitized by Google

Quatrième exemple.

On a quelquefois à doser le mercure dans une matière insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu : le mercure est alors à l'état de protochlorure, de sulfure, etc... On peut toujours arriver à un résultat suffisamment exact en procédant par voie sèche, ainsi que nous l'avons exposé pour le traitement du sulfure de mercure, précipité d'une dissolution acide par l'ammoniaque et par le sufhydrate.

Dans le cas spécial où la matière contient le mercure à l'état de protochlorure, on peut amener le mercure à l'état métallique, en opérant par voie humide.

On met la matière proposée en suspension dans l'acide chlorhydrique étendu; on ajoute du protochlorure d'étain ou de l'acide phosphoreux, et on opère comme nous l'avons dit dans le premier exemple. Le protochlorure est entièrement décomposé; on obtient la totalité du mercure à l'état de métal très-divisé, soit seul, soit mélangé avec des substances diverses, insolubles dans l'acide chlorhydrique.

Dans ce dernier cas, on éprouve quelque difficulté à réunir le mercure en un globule : lorsqu'on n'y parvient pas par la dessiccation et la compression avec du papier à filtre, on est obligé de dissoudre le mercure dans l'eau régale, de le précipiter à l'état de sulfure par l'ammoniaque et par le sulfhydrate, et de traiter le sulfure par voie sèche, de manière à obtenir enfin le métal réuni en un globule, qu'on puisse peser.

On perd certainement un peu de mercure dans ces diverses opérations, mais peut-être en perdrait-on une proportion plus forte encore en soumettant de suite la matière proposée à l'essai par voie sèche.

Cinquième exemple.

On emploie pour certains usages spéciaux des sels d'oxydule de mercure, par exemple le sulfate pour la télégraphie : il est souvent utile de constater si le mercure ne se trouve pas en partie à l'état d'oxyde, et de déterminer les proportions de l'oxydule et de l'oxyde.

Considérons spécialement l'examen du sulfate d'oxydule.

On ne le prépare pas dans toutes les fabriques par la seule action de l'acide sulfurique sur le mercure; on fait agir assez fréquemment un peu d'acide azotique dans le but de faciliter l'oxydation du métal. Le sulfate livré pour la télégraphie contient de l'acide sulfurique, de l'oxydule et de l'oxyde de mercure, de

Digitized by Google

l'eau et de l'acide azotique. L'examen d'un échantillon de sulfate comprend plusieurs séries d'opérations :

1° *Eau et acide azotique.* — On constate aisément la présence de l'acide azotique par l'odeur du sel, ou par les vapeurs rutilantes qu'il laisse dégager lorsqu'on le fait chauffer au-dessus de 100 degrés. On peut reconnaître avec facilité si la proportion de cet acide est très-faible ou notable, mais il est à peu près impossible de le déterminer avec exactitude. On doit se borner à évaluer l'eau et l'acide azotique ensemble, d'après la perte de poids que le sel éprouve par dessiccation au-dessus de 100 degrés.

L'évaluation n'est pas très-exacte, car une partie de l'oxygène de l'acide azotique est absorbée par l'oxydule de mercure pendant la dessiccation.

2° *Acide sulfurique.* — On mélange aussi intimement que possible 3 grammes du sel proposé avec 10 grammes de carbonate de soude pur ; on chauffe jusqu'à fusion au creuset de platine ; on dissout dans l'eau ; on acidule par l'acide chlorhydrique ; on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium ; on pèse le sulfate de baryte. Cette série d'opérations n'exige pas de précautions spéciales ; elle permet d'obtenir une grande exactitude pour l'acide sulfurique.

3° *Dosage du mercure.* — On détermine par voie sèche le mercure contenu dans le sulfate proposé. On opère sur 3 grammes de sel, mélangé avec 10 grammes de chaux sodée, et en suivant la marche que nous avons indiquée précédemment. On pèse le mercure métallique. L'opération est un peu délicate, mais elle ne demande que peu de temps ; il est prudent de la répéter au moins une fois, ou mieux jusqu'à ce qu'on arrive, pour le poids du mercure, à des nombres rigoureusement concordants. On peut considérer alors le dosage comme très-exact.

4° *Evaluation de l'oxydule.* — On met dans une grande fiole 2 grammes de sulfate, avec environ 1 litre d'eau distillée acidulée avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique étendu ; si le sulfate se dissout par une agitation prolongée, on verse de l'acide chlorhydrique faible, tant qu'il se produit un précipité ; on ajoute encore un demi-litre d'eau ; on bouche la fiole, et on attend que le protochlorure de mercure soit nettement rassemblé. On décante la liqueur, et on vérifie qu'elle ne contient plus une proportion appréciable de protochlorure ou d'oxydule de

Digitized by Google

mercure : à cet effet, on l'étend d'eau ; on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et on laisse en repos pendant un jour entier.

S'il ne se produit aucun trouble, on peut continuer les opérations : lorsqu'on observe un précipité, même très-faible, de protochlorure, il faut recommencer l'expérience sur une nouvelle quantité du sulfate, en prenant plus de précautions pour dissoudre le sel dans une proportion moins forte d'acide sulfurique, et en étendant la liqueur acide d'un peu plus d'eau.

On lave le protochlorure de mercure par décantations, avec de l'eau pure, jusqu'à ce que les liqueurs décantées, acidulées par l'acide chlorhydrique, ne donnent plus de précipité par le chlorure de barium. On fait passser le protochlorure sur un filtre pesé d'avance ; on pèse après dessiccation. L'augmentation de poids du filtre donne le poids du protochlorure ; on calcule ensuite la proportion de l'oxydule. Connaissant le mercure total et l'oxydule, on calcule enfin la proportion de l'oxyde.

Ces derniers résultats sont un peu incertains : l'insolubilité du protochlorure de mercure dans une liqueur acide, assez étendue, n'est pas tellement absolue qu'on puisse considérer comme suffisamment nette la précipitation de l'oxydule par l'acide chlorhydrique. L'erreur commise sur l'oxydule est reportée tout entière sur l'oxyde. On n'a, du reste, aucun autre moyen de séparation des deux oxydes du mercure.

§ 3. — Minéraux du mercure.

Le mercure ne forme qu'un très-petit nombre d'espèces minérales : une seule, le *sulfure*, se trouve dans la nature en assez grande abondance, dans plusieurs localités : le *mercure* natif, en gouttelettes ou en masses un peu grandes, accompagne fréquemment le sulfure. On a signalé, de plus, le *séléniure*, le *chlorure* et l'*iodure ;* mais ces minéraux sont extrêmement rares. Nous insisterons seulement sur le sulfure, qui est le véritable minerai de mercure.

SULFURE DE MERCURE. — CINABRE.

Les gisements du cinabre sont très-variés : on le connaît, ou on l'exploite dans les micaschistes, dans le terain houiller, dans

Digitized by Google

les assises dolomitiques et schisteuses du terrain jurassique, en mouches, en veinules, en filons, en amas puissants.

A *Almaden,* en Espagne, il se trouve dans des filons d'une grande richesse, accompagné seulement de gangues terreuses, de pyrite de fer, d'un peu de cuivre pyriteux.

En Californie, à *New-almaden,* il se présente en amas d'une grande puissance ; il n'est accompagné que de matières terreuses et de mouches de différents sulfures métalliques, notamment de pyrite de fer.

A *Idria*, en Carinthie, on exploite des amas irréguliers de cinabre, accompagné de mercure natif, imprégné presque toujours de matières bitumineuses très-inflammables ; ces amas se trouvent dans des bancs dolomitiques et argileux, également imprégnés de matières bitumineuses. Le terrain est rapporté à l'époque jurassique par les géologues allemands.

Dans les Asturies (Espagne), on a commencé quelques travaux dans des amas et dans des filons contenus dans des schistes noirs, peu bitumineux : la matière minérale renferme principalement du réalgar, accompagné par places de veinules de cinabre.

Dans le Palatinat, le cinabre existe en mouches et en veinules, en pellicules minces, disséminées avec la plus grande irrégularité dans l'oxyde de fer hydraté, provenant évidemment de la décomposition des pyrites de fer par les agents atmosphériques.

Dans plusieurs localités de France, d'Allemagne, d'Angleterre, etc., on a constaté la présence d'une faible proportion de cinabre, en mouches et en veinules, dans des filons et dans des amas de blende et de calamine, dans des couches de houille, dans les grès houillers, dans les micaschistes.

Le cinabre est très-rarement en cristaux parfaitement nets ; il se présente plus ordinairement avec la texture cristalline ou terreuse ; sa couleur varie du gris violacé au rouge cochenille ; il a l'éclat adamantin, ou faiblement métallique lorsqu'il est en cristaux plus ou moins nets. Il est toujours très-friable ; sa poussière est d'un rouge assez vif, légèrement violacé ; sa densité est de 8,998.

La forme primitive des cristaux est le rhomboèdre, dont l'angle est de 127°,6′; les cristaux portent habituellement de nombreuses modifications.

La composition du cinabre se rapporte à la formule HgS. Mais

Digitized by Google

dans la plupart des échantillons, triés avec les plus grands soins, l'analyse fait reconnaître la présence d'une faible proportion de pyrite de fer, de cuivre pyriteux, de blende, de silicates contenant comme bases l'alumine, la chaux et la magnésie.

La teneur en mercure des minerais exploités présente la plus grande diversité : certains échantillons ne renferment que des mouches ou des veinules presque indiscernables de cinabre, tandis que dans d'autres le cinabre à peu près pur constitue la matière minérale. En raison de ces variations, nous pensons ne pas devoir citer les résultats des analyses et des essais des minerais exploités.

Analyse. — Il est rarement utile de faire l'analyse du cinabre, on se contente presque toujours de reconnaître la nature des matières minérales qui accompagnent le sulfure de mercure, soit par l'examen minéralogique, soit par des recherches qualitatives, et d'évaluer par voie sèche la proportion du mercure. Nous donnerons cependant un exemple d'analyse, en décrivant les opérations qu'il faut faire pour déterminer la composition du minerai des Asturies, contenant un peu de pyrites de fer et de cuivre, des sulfures de mercure et d'arsenic, accompagnés d'argile schisteuse imprégnée de matières bitumineuses.

On détermine, avec une approximation suffisante, la proportion du soufre, de l'arsenic, du mercure et de la gangue schisteuse, en soumettant le minerai aux séries d'opérations que nous allons décrire. Les matières bitumineuses sont évaluées par différence.

1° *Dosage du soufre.* — On met en suspension dans une dissolution un peu concentrée de potasse pure 2 grammes du minerai porphyrisé ; on fait chauffer à l'ébullition pendant au moins douze heures ; on fait arriver un courant de chlore jusqu'à saturation de l'alcali ; on lave par décantations la partie insoluble ; on dose l'acide sulfurique, qui est contenu dans les liqueurs décantées, en suivant la marche et en prenant les précautions que nous avons exposées précédemment.

La gangue argileuse est partiellement attaquée par l'alcali ; il faut tenir compte de la présence probable de la silice dans la purification du sulfate de baryte.

2° *Détermination de l'arsenic, de la gangue et du mercure.* —

Digitized by Google

On attaque 2 grammes du minerai par l'eau régale un peu étendue, en faisant chauffer à 50 ou 60 degrés, pendant vingt-quatre heures; on étend d'eau; on laisse la partie indissoute se déposer; on la lave par décantations.

On traite toutes les liqueurs décantées par l'ammoniaque et par le sulfhydrate; on lave le précipité d'abord avec du sulfhydrate, ensuite avec de l'eau pure. On doit doser la gangue argileuse insoluble dans l'eau régale, le mercure dans le précipité produit par le sulfhydrate, et l'arsenic dans la liqueur.

Gangue argileuse. — On pèse la matière insoluble dans l'eau régale, après calcination; on l'examine à la loupe, afin de reconnaître si elle contient du sable quartzeux et de l'argile, ou seulement de l'argile. Dans cette détermination, on néglige l'action que l'eau régale a pu exercer sur le silicate. Cette action est faible, et l'erreur est négligeable lorsqu'on a employé, pour l'attaque du minerai, de l'eau régale assez étendue.

Mercure. — Le précipité donné par le sulfhydrate contient tout le mercure à l'état de sulfure; il renferme en outre un peu de sulfure de fer, de sulfure de cuivre, de la silice et de l'alumine lorsque la gangue argileuse a été partiellement attaquée par l'eau régale.

On ne doit chercher à doser que le mercure, et on procède à ce dosage en traitant le précipité par la voie sèche, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment. La pesée du mercure métallique est suffisamment exacte dans tous les cas, c'est-à-dire lorsque le minerai renferme des sulfures divers, lorsque la gangue a été fortement attaquée par l'eau régale, aussi bien que pour un minerai qui ne contient que du cinabre et une gangue argileuse inattaquable par les acides un peu étendus.

Arsenic. — On décompose le sulfhydrate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique faible; on lave longtemps le précipité de soufre et de sulfure d'arsenic; on le reçoit sur un filtre pesé d'avance; on achève le lavage; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau. On détermine ensuite le soufre que contient le précipité, en opérant seulement sur 1 gramme, et en employant la potasse et le chlore pour l'oxydation.

3° *Fer et cuivre.* — La détermination du fer et du cuivre ne présente qu'un intérêt secondaire : la présence de ces métaux n'influe pas notablement sur le traitement des minerais; leur do-

Digitized by Google

sage ne permet même pas d'évaluer avec une approximation suffisante les matières bitumineuses dont le minerai est imprégné.

Pour doser ces métaux, il faut attaquer par l'eau régale de 5 à 6 grammes du minerai. On étend d'eau, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque ; on lave le précipité par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate. La partie insoluble contient : les sulfures de mercure, de fer et de cuivre, un peu d'alumine et de silice. On la traite par l'acide chlorhydrique un peu concentré, en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique.

On ne cherche à dissoudre que le fer et le cuivre ; les sulfures de ces deux métaux sont attaqués bien plus rapidement que le sulfure de mercure ; on est certain d'avoir en dissolution la totalité du fer et du cuivre lorsque les acides ont agi pendant une heure environ ; on étend d'eau et on filtre.

La liqueur acide contient, avec le fer et le cuivre, un peu d'alumine et une portion plus ou moins forte du mercure. On fait arriver de l'hydrogène sulfuré en excès ; le cuivre et le mercure sont précipités ; on traite le mélange de ces deux sulfures comme du sulfure de cuivre seul. On pèse le sulfure de cuivre Cu^2S, calciné un peu au-dessus du rouge sombre dans un creuset de porcelaine. Le sulfure de mercure est entièrement volatilisé dans la calcination ; il n'y a lieu d'en tenir compte dans le dosage du cuivre que pour les précautions à prendre ; il faut élever bien plus lentement la température, afin que les vapeurs de sulfure de mercure n'entraînent pas de sulfure de cuivre.

Pour déterminer le fer, on expulse l'hydrogène sulfuré en faisant chauffer la liqueur chlorhydrique à l'ébullition ; on sépare le soufre par filtration ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde ; on le précipite par l'ammoniaque. On pèse le peroxyde de fer calciné. L'alumine qui accompagne les sulfures métalliques dans le précipité produit par le sulfhydrate se trouve pesée avec le peroxyde de fer. La silice qui se trouve dans le même précipité est perdue.

Si donc on détermine les matières bitumineuses par différence, après avoir déterminé le soufre, l'arsenic, la gangue inattaquée par l'eau régale, le fer, le cuivre et le mercure, on s'expose à une erreur qui est peut-être assez faible, mais dont il est difficile de

Digitized by Google

fixer les limites. Il est, du reste, peu important d'obtenir pour ces matières une détermination exacte.

MERCURE MÉTALLIQUE.

Le mercure métallique a été signalé dans plusieurs localités : au Pérou, en Californie, en France, dans le Palatinat, en Carinthie, etc., en globules ou même en masses un peu considérables, accompagnant les pyrites de fer, la blende, quelquefois le cinabre, ou bien disséminé dans les roches argileuses.

Le gisement le plus riche a été exploité à *Idria*. On a rencontré dans plusieurs parties des travaux des amas de pyrites, dans les schistes bitumineux, contenant du mercure métallique remplissant des poches de toutes dimensions.

Le mercure natif est aisément séparé par des moyens mécaniques des gangues terreuses et métalliques ; il est presque toujours très-pur ; il contient quelquefois un peu d'argent. On reconnaît sa pureté à ses propriétés physiques, ou bien par distillation lente ; lorsque le métal est parfaitement pur, il ne laisse aucun résidu.

CHLORURE DE MERCURE.

Le chlorure de mercure est très-rare, on ne l'a signalé que dans les localités où le cinabre est exploité, dans le *Palatinat*, à *Idria*, à *Almaden*, etc. Il se présente en petits grains cristallins, dont la couleur varie du gris perle au gris jaunâtre ; ils ont l'éclat nacré ; leur densité est de 6,482. Leur forme primitive est le prisme droit à base carrée.

Les grains sont ordinairement disséminés à la surface du cinabre, et le minéral paraît avoir été produit par l'altération lente du sulfure de mercure par des eaux contenant des chlorures. Sa composition se rapporte à la formule Hg^2Cl.

IODURE DE MERCURE.

Ce minéral n'a été rencontré qu'au Mexique, en petites masses cristallines à la surface du séléniure de mercure ; il est d'un brun rougeâtre, son éclat est adamantin, ses caractères et sa composition paraissent être ceux de l'iodure artificiel $HgIo$.

Digitized by Google

SÉLÉNIURE DE MERCURE.

Le séléniure de mercure a été signalé seulement dans deux localités, à *San Onofre*, au Mexique, et dans les environs de *Clausthal,* au Harz. Il se présente en petites masses à texture compacte, dont la couleur et l'éclat se rapprochent beaucoup de ceux du cuivre gris. Le minéral est très-friable, sa densité varie de 7,10 à 7,37. Les analyses qui ont été publiées présentent des divergences trop grandes pour qu'on puisse fixer la composition de cette espèce minérale.

Dans quelques échantillons, on a trouvé seulement du soufre, du sélénium et du mercure; dans d'autres, provenant cependant des mêmes gîtes, on a signalé la présence du zinc et du fer, sans pouvoir constater avec certitude l'état chimique de ces métaux.

§ 4. — Produits d'art.

Parmi les nombreux produits d'art du mercure, qui sont obtenus dans les usines et dans les fabriques de produits chimiques, nous examinerons seulement ceux qui proviennent du traitement métallurgique : le *mercure métallique,* les *résidus* et les *suies,* le *cinabre* et le *vermillon.*

Nous dirons d'abord quelques mots sur le traitement du minerai.

Les appareils employés dans les principales usines, en Carinthie, en Espagne, en Californie, présentent de très-grandes différences ; mais dans presque toutes l'extraction du mercure est fondée sur la même réaction, la décomposition du sulfure à une température élevée, dans une atmosphère oxydante : il en résulte de l'acide sulfureux et du mercure métallique en vapeurs.

La difficulté réelle du traitement est la condensation à peu près totale des vapeurs de mercure, qui sont disséminées dans un volume considérable de gaz divers, provenant de la combustion du bois plus ou moins desséché, de la décomposition et de la combustion des matières bitumineuses dont le minerai est quelquefois imprégné (*Idria*), et des réactions qu'a subies le minerai lui-même.

Digitized by Google

A *Idria*, on emploie comme appareils de condensation soit de grandes chambres en briques et des cheminées à compartiments dans lesquels on fait arriver une pluie d'eau froide, soit de grands cylindres en fonte et en tôle, refroidis seulement à l'extérieur, et des séries de chambres en briques.

A *Almaden*, on a de tout temps adopté des lignes d'*aludels*, d'un immense développement.

Il est difficile de se prononcer sur l'efficacité comparative de ces divers appareils : on a pu constater que dans tous la condensation n'est pas parfaite : les gaz sortant par les cheminées entraînent encore une proportion appréciable de mercure.

Quant au métal condensé, une grande partie est nettement réunie en un liquide métallique, d'une purification facile. Une autre partie reste disséminée dans les *suies*, avec les matières fines entraînées par les gaz.

Le traitement donne trois produits : le mercure métallique; les fumées ou suies très-riches en mercure; les résidus contenant les gangues terreuses ou métalliques, plus ou moins profondément altérées par la chaleur et par l'oxygène de l'air.

Le mercure métallique est à peu près pur, il est ordinairement livré au commerce sans avoir subi de purification spéciale. Les suies ou fumées contiennent beaucoup de mercure métallique, et une petite quantité de ce métal engagé dans diverses combinaisons; on en retire une partie du mercure métallique par compression et par lavage; les résidus du lavage, convenablement desséchés, sont repassés au traitement. Les résidus de la calcination sont ordinairement très-pauvres en mercure; souvent même ils ne contiennent que des traces de ce métal; on ne peut en tirer aucun parti.

Dans plusieurs usines, le mercure est employé à la fabrication du cinabre et du vermillon. On commence par combiner le mercure avec le soufre par une trituration prolongée, à la température ordinaire, et sans addition de réactifs. Le premier produit est un mélange irrégulier de sulfure de mercure, de soufre en excès, et d'un peu de mercure métallique.

On l'introduit dans de grandes cornues en terre réfractaire, et on chauffe très-progressivement, jusqu'à ce que la matière contenue dans les cornues soit portée au-dessus du rouge sombre. Dans les premières heures de l'opération, le mercure encore libre

Digitized by Google

passe à l'état de sulfure, le soufre en excès se volatilise, le sulfure de mercure est ensuite vaporisé lentement.

Dès qu'on reconnaît l'apparition des premières vapeurs de sulfure de mercure, on adapte aux cornues des appareils de condensation. Le cinabre se condense en masses fibreuses, d'une assez grande homogénéité, et d'une couleur un peu violacée. Le cinabre ainsi obtenu est le sulfure HgS, presque rigoureusement pur; il renferme à peine 1 pour 100 de soufre libre, à l'état de mélange intime.

Pour transformer le cinabre en vermillon, on le réduit en poudre impalpable, on le met en contact, pendant un jour ou deux, avec une dissolution alcaline étendue, on lave ensuite le sulfure insoluble par décantations répétées, on le fait sécher à une très-douce chaleur, et on le passe sous un rouleau de bois dans un demi-cylindre également en bois.

La teinte plus ou moins vive du vermillon dépend de la conduite de toutes les opérations, du degré d'impalpabilité qu'on a donné au cinabre, de la concentration de la liqueur alcaline, du temps pendant lequel on laisse agir cette dissolution, de la température et de la lenteur de la dessiccation, du nombre de coups de rouleaux dans le demi-cylindre, et de la pression du rouleau.

Dans les fabriques de produits chimiques on peut préparer du vermillon d'une magnifique couleur, en suivant une marche entièrement différente. On traite une dissolution de mercure par l'ammoniaque et le sulfhydrate; l'ammoniaque doit être employée en quantité seulement suffisante pour saturer l'acide ou les acides; le sulfhydrate doit, au contraire, être en assez grand excès. On bouche les flacons dans lesquels l'opération est faite, et on les laisse en repos pendant plusieurs jours.

Le précipité de sulfure de mercure est d'abord noir; sa couleur se modifie peu à peu, et passe au rouge de sang; la teinte plus ou moins vive dépend du degré de concentration des liqueurs, de l'excès de sulfhydrate employé, et de la température. Dès que la couleur est devenue stationnaire, on décante le sulfhydrate; cette liqueur peut servir à de nouvelles opérations. On lave le sulfure par décantations à froid, on le fait sécher à une douce chaleur, et on l'écrase sous un rouleau de bois.

Il est impossible d'expliquer par des réactions chimiques le changement de couleur qui se produit pour le cinabre au con-

Digitized by Google

tact d'une dissolution alcaline, pour le sulfure noir au contact du sulfhydrate en excès. Le vermillon contient seulement du soufre et du mercure dans les proportions que représente la formule HgS, tout comme le cinabre préparé par voie sèche, et comme le sulfure noir de mercure préparé par voie humide, et convenablement lavé. On ne peut attribuer le changement de couleur qu'à une modification dans l'état moléculaire.

MERCURE MÉTALLIQUE.

Le mercure livré au commerce contient quelquefois de petites quantités de divers métaux, de l'étain, du plomb, du bismuth, du zinc. Ces métaux n'existent pas en général dans le mercure natif, et dans le mercure qu'on retire dans les usines des appareils de condensation.

On reconnaît aisément la présence de ces métaux étrangers, toutes les fois qu'ils sont en proportion appréciable, à la forme que prend la surface du liquide métallique dans un tube de verre de petit diamètre, ou même à la forme des globules, à la difficulté de leur réunion en un seul globule bien mobile, et enfin au son que donne le métal quand il est secoué dans un vase de verre.

On met ces métaux en évidence en distillant très-lentement le mercure dans une cornue de verre, qu'on chauffe progressivement jusqu'au rouge naissant. Lorsque la distillation est conduite avec une lenteur convenable, le mercure n'entraîne qu'une proportion négligeable des métaux étrangers.

Ces métaux restent dans la cornue ; il est ensuite très-facile de les peser ensemble, et de constater leur nature. Le zinc est entraîné par les vapeurs de mercure plus facilement que l'étain, le bismuth et le plomb.

Lorsqu'on a pu constater la présence du zinc dans le résidu de la distillation lente du mercure, on doit considérer comme trop faible le poids de ce résidu ; mais il est, en général, peu utile de déterminer exactement la proportion du zinc. C'est le métal dont il est le plus facile de purifier le mercure, soit par l'acide azotique étendu, soit par le perchlorure de fer, soit par le bichlorure de mercure. Les procédés de purification du mercure sont décrits dans tous les traités de chimie minérale.

Digitized by Google

FUMÉES OU SUIES.

La composition des fumées ou *suies,* recueillies dans les appareils de condensation, est très-irrégulière, et, en général, très-complexe ; elles contiennent jusqu'à 60 et même 70 pour 100 de mercure métallique, un peu de sulfure de mercure, des sulfites et des sulfates de chaux, d'ammoniaque, une quantité variable des gangues terreuses, du minerai, du carbone très-divisé, des matières organiques riches en carbone provenant de la distillation des combustibles, de l'eau, de l'acide sulfurique, etc. Il n'est jamais utile d'en faire l'analyse ; on serait, d'ailleurs, très-embarrassé pour prélever un échantillon moyen.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, on retire la plus grande partie du mercure métallique par compression ou par lavage : les matières comprimées ou les boues du lavage sont repassées au traitement.

Il y a lieu de déterminer par la voie sèche la teneur de ces matières ; c'est là la seule opération qu'il soit utile de faire au laboboratoire, car l'analyse n'indiquerait pas avec une netteté suffisante l'état chimique du mercure, et la convenance de mélanger ces matières avec de la chaux avant de les reporter dans les fours de calcination.

RÉSIDUS.

Les résidus du traitement des minerais contiennent rarement une proportion appréciable de mercure ; cependant il est nécessaire de les soumettre très-fréquemment à l'essai, afin de constater que la température a été suffisamment élevée, que la calcination a été prolongée convenablement. Il faut multiplier ces essais ; car les résidus contiennent des morceaux de toutes dimensions ; une partie est même à l'état de sable très-fin ; la chaleur n'a pas la même énergie dans les différentes parties des fours.

Il faut choisir pour les essais des morceaux et des matières fines, à diverses hauteurs au-dessus de la grille, près du centre et des parois. Ces prises d'essai, très-nombreuses, doivent être traitées séparément, afin qu'on puisse se rendre compte des défauts que peut présenter le mode de chargement, ou bien la construction du four et la conduite du feu.

Les essais de ces matières, presque toujours très-pauvres, exi-

Digitized by Google

gent des précautions spéciales, sur lesquelles nous insisterons dans le paragraphe suivant.

Il n'est jamais utile de faire l'analyse des résidus, car on connaît la nature des gangues des minerais, et on peut aisément se rendre compte des modifications qu'elles ont pu subir dans le traitement.

CINABRE ET VERMILLON.

Le cinabre et le vermillon, fabriqués en général avec beaucoup de soins, sont ordinairement très-purs ; mais ces produits d'art peuvent être mélangés frauduleusement avec diverses matières rouges d'un prix moins élevé, par exemple avec de la brique pilée, avec de l'oxyde de fer, avec du minium, avec du réalgar, avec des matières organiques.

Il est toujours facile de reconnaître la fraude et la nature des corps mélangés.

1° On fait l'essai par voie sèche, en opérant sur 3 grammes de l'échantillon proposé ; on pèse le mercure métallique. Avec les produits non falsifiés, on obtient aisément 86 pour 100 de mercure. Si donc on retire de l'essai, fait sur 3 grammes, un poids a de métal, on peut admettre que l'échantillon contient $\frac{1}{3}a\frac{100}{86}$, ou 38,76 a pour 100 de cinabre ou de vermillon pur.

2° Lorsque l'essai par voie sèche indique la présence des matières étrangères, on doit chercher à reconnaître leur nature.

On introduit 5 grammes de l'échantillon proposé dans une petite cornue de verre ; on chauffe lentement un peu au-dessus du rouge sombre, de manière à volatiliser le sulfure de mercure. L'absence de résidu fixe démontre que la matière étrangère mélangée est de nature organique. Pour étudier plus complétement cette matière, on traite un poids un peu fort, 10 ou 15 grammes, du cinabre ou du vermillon par l'alcool, et on examine la dissolution alcoolique.

Lorsque, pendant la distillation, on voit couler un peu de mercure métallique, on peut admettre que la matière mélangée est du minium, car cet oxyde seul décompose partiellement le sulfure de mercure au rouge sombre, avec production d'acide sulfureux et de mercure métallique.

Enfin, lorsque l'échantillon proposé laisse dans la cornue un

Digitized by Google

résidu fixe, sans qu'il se produise du mercure et de l'acide sulfureux pendant la distillation, on doit examiner ce résidu, et y chercher l'oxyde de fer et la brique pilée.

3° Dans le cas où l'essai par voie sèche démontre la pureté du cinabre ou du vermillon, il peut être intéressant de doser le soufre, dans le but de vérifier que la composition de la matière minérale se rapporte exactement à la formule HgS. On doit employer la potasse et le chlore pour faire passer le soufre à l'état d'acide sulfurique, et prendre pour la précipitation et pour la pesée du sulfate de baryte les précautions ordinaires.

§ 5. — Essais par la voie sèche.

Ainsi que nous l'avons indiqué dans les précédents paragraphes, on a fréquemment recours à la voie sèche pour déterminer la teneur exacte en mercure des minéraux, des produits d'art, du sulfure de mercure obtenu dans les analyses par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque, ou par celle de l'hydrogène sulfuré. Nous avons même exposé, pour plusieurs exemples, la marche générale qu'il convient de suivre. Il nous reste maintenant à décrire avec détails les précautions qu'il faut prendre dans les essais. Nous devons considérer trois cas principaux :

1° L'essai d'un minerai très-riche, du cinabre, du vermillon, du sulfure obtenu dans les opérations de la voie humide ;

2° L'essai d'un minerai très-pauvre ;

3° L'essai des minéraux et des produits d'art ou de laboratoire, qui contiennent le mercure à l'état de chlorure, de bromure ou d'iodure.

1° Minerais très-riches. — Prenons pour exemple un minerai sulfuré, tenant une faible proportion de gangues terreuses, de matières bitumineuses, et de sulfures métalliques tels que la pyrite de fer, le cuivre pyriteux, la blende.

On opère sur 5 grammes ou sur 10 grammes de minerai : on mélange aussi intimement que possible le minerai porphyrisé avec deux fois son volume de chaux éteinte en poudre, ou mieux encore avec deux fois son volume de chaux sodée ; on introduit la

Digitized by Google

matière dans une cornue de verre, en se servant d'un long entonnoir, afin qu'aucune poussière n'adhère au col de la cornue; la panse doit être remplie à peu près à moitié.

On place la cornue sur un trépied en fer, dans un four à réverbère de forme circulaire; le col est incliné à 35 degrés au moins, et vient s'appuyer sur le bord d'une capsule de porcelaine contenant de l'eau. Le col de la cornue plonge en partie dans l'eau, c'est-à-dire que la surface du liquide coupe à peu près à moitié l'ouverture du col; un fragment de linge fin ou de papier à filtre plonge en partie dans l'eau, et pénètre dans le col de la cornue sur une longueur de $0^m,05$ à $0^m,06$.

L'appareil étant ainsi disposé, on met dans le fourneau des charbons allumés, de manière à recouvrir entièrement le dôme de la cornue. Les matières contenues s'échauffent avec une certaine lenteur : la chaux, ou bien la chaux et la soude, décomposent lentement le sulfure de mercure; le métal mis en liberté se volatilise, et les vapeurs viennent se condenser dans le col de la cornue, sur le linge ou sur le papier; on voit quelques gouttes de mercure couler dans la capsule.

Il importe essentiellement de conduire le feu avec une lenteur telle que la chaleur puisse pénétrer jusqu'au centre des matières, avant que le verre de la cornue commence à se ramollir : cela est, du reste, assez facile dans le cas que nous considérons maintenant, parce que la cornue est de petites dimensions.

Environ un quart d'heure après le commencement de l'expérience, toutes les matières sont portées à une chaleur un peu plus élevée que le rouge sombre; les parois de la cornue s'allongent sous le poids des matières contenues; la décomposition du sulfure de mercure et la volatilisation du métal sont presque terminées; on met une nouvelle quantité de charbon dans le fourneau, et on place le dôme. La cornue est portée en quelques minutes à la température de fusion du verre : le carbonate de chaux, que contient toujours la chaux éteinte, est décomposé partiellement; l'acide carbonique expulse de la cornue les dernières vapeurs mercurielles.

On admet que la distillation est terminée lorsqu'on voit le verre de la cornue couler sous la grille du fourneau. On projette alors une goutte d'eau sur la partie du col la plus rapprochée de la paroi extérieure du fourneau; le verre se fend immédiatement.

Digitized by Google

On relève verticalement le col de la cornue; on sort le linge ou le papier en l'agitant dans l'eau de la capsule, afin de faire tomber la totalité du mercure condensé dans les plis ; on fait tomber la *rosée* de mercure, adhérente aux parois du col, en projetant de l'eau par la partie supérieure ; on enlève le col.

On obtient alors la totalité du mercure dans la capsule. On ajoute un peu d'acide chlorhydrique ; on fait chauffer pendant quelques minutes à 100 degrés ; on laisse refroidir ; on décante le liquide ; on lave le mercure par décantations, à deux ou trois reprises ; on sèche le métal en le comprimant avec du papier à filtre. Quand on est parvenu à le réunir en un seul globule, on le fait passer dans une petite capsule exactement tarée ou pesée ; on pèse le métal dans la capsule ; on calcule ensuite la teneur du minerai.

Observations. — On acquiert très-promptement l'habitude de ce genre d'opérations, et on arrive facilement à conduire le feu de telle manière que la décomposition du sulfure de mercure soit rigoureusement terminée lorsque le verre de la cornue entre en fusion : il ne peut alors se perdre du mercure que par suite d'une condensation imparfaite. On évite assez aisément cette perte en suivant la marche que nous avons tracée, en chauffant avec lenteur dans les premiers moments de l'opération, afin que la volatilisation du mercure ait lieu progressivement.

Les dernières vapeurs du mercure sont expulsées de la cornue par la fusion du verre qui réduit considérablement le volume, et par le dégagement d'acide carbonique du carbonate de chaux. Il n'est pas nécessaire d'ajouter du carbonate de chaux à la chaux éteinte, qui en contient toujours une proportion suffisante; on doit même éviter cette addition, car elle produirait vers la fin de l'expérience un dégagement nuisible d'acide carbonique : en effet, lorsque la proportion du gaz est trop grande, elle s'oppose à la facile condensation des vapeurs de mercure.

La perte de métal, dans un essai bien conduit, s'élève au plus à quelques centigrammes, et elle est indépendante de la richesse du minerai : l'importance de la perte est donc relativement bien moindre quand le poids de mercure obtenu est plus fort. Nous ferons observer cependant que la difficulté de conduire le feu augmente à mesure qu'on opère sur un poids plus grand de matières, et qu'on ne doit pas chercher à obtenir dans l'essai plus de 3 ou 4 grammes de métal.

Digitized by Google

On peut arriver à retirer d'un poids *a* de minerai, contenant environ 4 grammes de mercure, la totalité du métal à moins de 0gr,04 : l'erreur est moindre de 1 pour 100 du métal contenu; tandis qu'en opérant sur le même poids *a* d'un autre minerai contenant à peu près 1 gramme de mercure, on commet à peu près la même erreur de 0gr,04, soit de 4 pour 100 environ du métal contenu.

La réunion du mercure en un seul globule et la pesée offrent bien quelques difficultés; mais elles ne sont pas d'une importance comparable à celles que présentent la décomposition totale du sulfure et la condensation parfaite des vapeurs. Nous n'avons même à faire à ce sujet qu'une seule recommandation, c'est de ne porter à l'ébullition que pendant un temps très-court la liqueur chlorhydrique qui surmonte le mercure condensé et plus ou moins divisé. En prolongeant l'ébullition, on s'exposerait à une perte appréciable de mercure, entraîné par les vapeurs d'eau et d'acide.

Certains minerais riches, par exemple ceux d'Idria, contiennent une proportion un peu forte de matières bitumineuses qui donnent, par distillation lente, des produits liquides, se condensant dans le col de la cornue en même temps que le mercure. Il est alors assez difficile de réunir le mercure en un seul globule, et la pesée du métal est un peu incertaine.

On évite presque complétement la formation de ces produits organiques facilement condensables, en modifiant la nature du réactif mélangé avec le minerai; au lieu d'employer la chaux éteinte ou la chaux sodée, on se sert de chaux éteinte et de potasse caustique à peu près en parties égales. Comme la potasse attaque rapidement le verre, cette modification du réactif oblige à élever bien plus lentement la température pendant l'essai.

En employant pour 1 partie de minerai 1 partie de chaux éteinte et 1 partie de potasse caustique écrasée en sable, on arrive encore assez aisément à la décomposition complète du sulfure de mercure avant que la cornue soit percée; il vaut mieux cependant se servir d'une cornue enduite d'une couche mince de lut argileux. Ce lut se fendille dans les premiers moments de l'opération; mais les fentes sont remplies ensuite par le verre ramolli ou fondu par la chaleur et par l'alcali, et le lut forme ainsi une enveloppe imperméable aux gaz et aux vapeurs.

Digitized by Google

2° Minerais très-pauvres. — L'essai d'un minerai pauvre doit être fait de la même manière que les essais des minerais riches, c'est-à-dire en chauffant progressivement au rouge, dans une cornue, le mélange intime du minerai avec une proportion convenable de chaux éteinte, de chaux sodée, ou de chaux et de potasse caustique. On ne peut espérer une approximation suffisante que si on obtient par l'essai un poids un peu fort de mercure, de 1 à 2 grammes. On est donc obligé d'opérer sur un poids très-fort, quelquefois sur 100 et même sur 200 grammes.

On peut réduire la proportion de réactif que nous avons indiquée pour les minerais riches, et ne prendre que 1 partie ou même 1/2 partie de réactif pour 1 partie de minerai ; mais il n'en faut pas moins se servir de cornues de grandes dimensions, et il est à peu près impossible de faire pénétrer la chaleur jusqu'au centre avant que le verre entre en fusion. On doit donc employer des cornues de verre recouvertes d'une couche assez épaisse de lut argileux, ou mieux encore des cornues de porcelaine ou de grès.

Ces cornues présentent cependant un inconvénient assez grave : on ne peut pas se rendre compte de la rapidité avec laquelle le mercure est vaporisé ; on est exposé à conduire le feu trop rapidement, et à perdre une partie du mercure par suite de la condensation imparfaite des vapeurs trop abondantes, ou bien à interrompre l'opération avant que le sulfure de mercure soit entièrement décomposé. A cet égard, les cornues de verre lutées sont préférables aux cornues de grès et de porcelaine ; d'ailleurs leur prix est moins élevé, et il est plus facile de séparer le col du corps de la cornue lorsque l'essai est terminé.

Dans les usines, il n'est pas possible de se servir de cornues de verre, de porcelaine, ou de grès, en raison du nombre considérable d'essais qu'il faut faire annuellement. Il faut employer des cornues en fer composées de deux pièces, analogues aux cornues de plomb ou de platine qui sont en usage dans les laboratoires pour la préparation de l'acide fluorhydrique. Ces cornues sont très-épaisses, et doivent être, en outre, recouvertes d'une couche de lut qu'il faut renouveler à chaque essai : sans cette précaution, elles seraient très-promptement mises hors de service. La chaleur pénètre lentement dans leur intérieur, et les essais exigent un temps assez long.

Digitized by Google

Nous dirons seulement quelques mots sur la conduite de l'essai dans le cas où on emploie une cornue de verre lutée, une cornue de grès ou de porcelaine ou une cornue de fer. Nous admettrons qu'on opère sur 100 grammes de minerai mélangé avec 50 grammes de chaux éteinte.

Cornue de verre lutée.— Le lut doit avoir au moins $0^m,005$ d'épaisseur, et recouvrir toute la partie de la cornue qui sera contenue dans l'intérieur du fourneau à réverbère. Le lut est séché lentement, d'abord à la température ordinaire, ensuite à 100 degrés. Les fissures qui se produisent sont bouchées avec de l'argile[1].

On introduit les matières dans la cornue à l'aide d'un entonnoir ; on place la cornue sur un fromage, dans un fourneau à réverbère ; on prend pour la condensation des vapeurs de mercure les dispositions précédemment indiquées. On entoure la cornue de charbons bien allumés et on fait chauffer pendant une demi-heure, en renouvelant les charbons à mesure qu'ils sont consumés. On met ensuite en place le dôme du fourneau, on fait chauffer fortement pendant un quart d'heure. La décomposition du sulfure est alors terminée ; on coupe le col de la cornue et on procède à la réunion et à la pesée du mercure.

Cornue de grès ou de porcelaine.— On doit se servir d'une cornue vernie à l'extérieur, et d'une capacité telle que la panse soit remplie un peu plus qu'à moitié par le mélange du minerai et du réactif. On chauffe la cornue dans un fourneau à réverbère, à peu près comme nous venons de l'indiquer pour le cas d'une cornue de verre lutée, avec cette différence qu'après avoir mis le dôme en place il faut faire chauffer pendant une demi-heure au moins. On détache le col, soit avec de l'eau projetée sur la partie chaude, soit à l'aide d'un ciseau ; on fait tomber dans la capsule le mercure adhérent ; on réunit le métal en un globule qu'on pèse après dessiccation.

Cornue de fer lutée.—On introduit le mélange du minerai et du réactif dans la panse de la cornue ; on fixe le dôme sur la panse ; les deux parties doivent s'assembler à frottement très-dur. On recouvre de lut toute la surface qui doit être exposée à l'action directe du feu.

[1] Le lut est composé, comme pour les tubes de porcelaine, d'argile réfractaire et de sable quartzeux très-fin, à peu près en parties égales.

Digitized by Google

On assujettit la cornue sur un fromage dans le fourneau, et on prend pour la condensation du mercure les dispositions ordinaires ; on met des charbons noirs et quelques charbons enflammés dans le fourneau ; on place le dôme et on fait chauffer de plus en plus fortement pendant au moins une heure. La volatilisation du mercure est alors terminée ; mais une partie seulement du mercure se trouve dans la capsule ; une autre partie est dans l'intérieur du col ; il faut la faire tomber dans la capsule avec une barbe de plume. On procède ensuite à la pesée du métal.

3° Chlorure de mercure.— L'essai par voie sèche du chlorure de mercure donne des résultats peu exacts lorsqu'on opère comme nous venons de l'exposer pour le sulfure ; une partie du chlorure se volatilise avant que la terre alcaline ait pu produire la décomposition. On ne parvient à obtenir la réduction complète qu'en employant la potasse caustique, et en élevant très-lentement la température. Dans ces conditions, il est impossible de se servir d'une cornue de verre, il faut employer une cornue de porcelaine ou de grès.

On introduit dans la cornue le chlorure, mélangé aussi bien que possible avec son poids de potasse caustique réduite en sable, et avec une petite quantité de carbonate de chaux. On chauffe très-progressivement jusqu'au rouge, et on maintient la cornue à ce degré de chaleur pendant un quart d'heure. La décomposition du chlorure est alors terminée, et l'acide carbonique produit par le carbonate de chaux a expulsé de la cornue la totalité des vapeurs mercurielles.

On détache le col de la cornue ; on fait tomber dans la capsule le mercure condensé dans le col ; on procède à la pesée du métal, comme nous l'avons indiqué précédemment pour l'essai des minerais sulfurés.

Observations. — Dans le traitement par voie sèche des matières contenant du mercure, on peut toujours craindre de perdre une partie du métal ; on ne doit considérer les résultats comme certains qu'autant que deux essais consécutifs, faits sur la même matière, donnent des nombres rigoureusement concordants.

On ne peut se dispenser de faire au moins deux essais, que dans

Digitized by Google

des cas très-rares, par exemple lorsqu'il s'agit de doser le mercure dans un précipité de sulfures produit par le sulfhydrate. Dans ce cas, en effet, on opère sur un volume peu considérable, dans une très-petite cornue ; il est possible d'écarter presqu'à coup sûr les causes de pertes.

Digitized by Google

CHAPITRE XIX.

BISMUTH. $Bi = 1300$.

Le bismuth est d'un blanc un peu grisâtre ; son éclat métallique est très-beau et ne se ternit pas sensiblement dans l'air sec. La texture du bismuth est toujours cristalline ; on obtient aisément le métal en très-beaux cristaux cubiques, disposés en trémies. Ces cristaux présentent fréquemment à la surface des irisations superbes.

Il est peu malléable et peu ductile ; il est mou, et lorsqu'il est parfaitement pur on peut le plier sans le briser. Le bismuth impur est aigre, et se laisse assez facilement réduire en poussière ; sa densité est de 9,822.

Le bismuth entre en fusion vers 250 degrés ; chauffé plus fortement il donne des vapeurs très-appréciables ; mais on ne parvient pas à le distiller, même au rouge blanc. Il est notablement plus volatil que le plomb.

Le bismuth se ternit lentement dans l'air humide ; il s'oxyde rapidement lorsqu'on le chauffe jusqu'au rouge au contact de l'air ; à une température élevée il y a combustion avec une flamme bleuâtre assez courte.

Le métal ne décompose l'eau qu'au rouge vif ; l'action est très-lente ; il ne décompose pas l'eau sous l'influence des acides ; il est attaqué difficilement par l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique et l'eau régale le dissolvent très-rapidement.

Il n'est pas sensiblement attaqué par les dissolutions des alcalis et des carbonates alcalins ; ces dissolutions rendent plus facile l'oxydation du métal au contact de l'air ; il en est de même des liqueurs acides contenant des acides non oxydants, minéraux ou organiques.

Bismuth et oxygène. Le bismuth forme deux combinaisons avec l'oxygène : l'une d'elles, l'*oxyde* Bi^2O^3, se produit par l'oxydation directe du métal chauffé au contact de l'air ; l'autre, désignée sous les noms d'*a-*

Digitized by Google

cide bismuthique et de *peroxyde* Bi^2O^5, ne s'obtient qu'en faisant agir, par voie humide, des agents d'oxydation très-énergiques sur l'oxyde.

Le bismuth se combine directement avec le soufre, à l'aide de la chaleur ; il est cependant assez difficile d'obtenir un sulfure de composition bien définie en faisant fondre dans un creuset, et à l'abri du contact de l'air, un mélange de métal et de soufre. On obtient une masse à texture cristalline, qui contient une proportion variable de soufre, et qui doit être considérée comme un mélange de bismuth libre et de sulfure défini. En faisant fondre de nouveau avec du soufre cette masse métallique pulvérisée, on arrive à produire le sulfure de composition définie, Bi^2S^3. Bismuth et soufre.

On produit plus aisément le sulfure par voie humide en faisant agir l'hydrogène sulfuré, ou bien l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution de bismuth. Les persulfures alcalins agissent sur le bismuth très-divisé comme sulfurants très-énergiques, à l'aide de la chaleur ; ils transforment rapidement et complétement en sulfures les oxydes de bismuth.

Sulfure préparé par voie sèche. — Il est d'un gris bleuâtre, et possède l'éclat métallique : sa texture est cristalline ; on peut même l'obtenir en cristaux assez nets ; sa densité est de 7,50. Il est un peu moins fusible que le bismuth, mais il est plus volatil que lui, sans cependant être distillable. A l'état de fusion il dissout une assez forte proportion de bismuth, sans perdre sa fluidité ; la masse présente, après refroidissement, la texture cristalline, la couleur et l'éclat du sulfure.

Il est difficilement attaqué par les acides non oxydants ; l'acide chlorhydrique concentré ne dissout le bismuth qu'à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'acide azotique l'attaque au contraire avec beaucoup de facilité : ainsi, lorsqu'on met le sulfure porphyrisé dans de l'eau froide contenant moins de 1 millième d'acide azotique, on voit la décomposition du sulfure commencer presque immédiatement : il se forme de l'azotate de bismuth, et le soufre se sépare à l'état libre. En faisant agir l'acide azotique concentré et bouillant ou l'eau régale bouillante, sur le sulfure très-divisé, on parvient à faire passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique.

Le sulfure de bismuth se combine par voie sèche avec plusieurs sulfures métalliques ; ces composés sont très-fusibles.

Digitized by Google

Sulfure préparé par voie humide. — Dans les opérations analytiques, on précipite complétement le bismuth à l'état de sulfure soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le sulfhydrate.

Lorsqu'on emploie ce dernier réactif, il faut d'abord saturer les acides par l'ammoniaque, ajouter le sulfhydrate en excès, et attendre que le sulfure soit nettement rassemblé : on peut alors le laver par décantations et sur un filtre, sans prendre de précautions spéciales ; le sulfure, insoluble dans l'eau, ne s'altère pas au contact de l'air.

La précipitation du bismuth par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acide présente quelques difficultés.

Considérons d'abord une liqueur chlorhydrique fortement acide. On fait arriver dans la liqueur un courant rapide d'hydrogène sulfuré ; on étend peu à peu de beaucoup d'eau, à mesure que le gaz est en plus grand excès. Le bismuth est alors promptement précipité à l'état de sulfure. On cesse de faire arriver le gaz dès que la liqueur très-étendue émet une odeur très-forte d'hydrogène sulfuré ; on bouche la fiole, et on laisse en repos pendant un jour. Le sulfure est alors nettement rassemblé ; on peut le laver par décantations avec de l'eau pure ; on ne doit le faire passer sur un filtre qu'après lui avoir enlevé par plusieurs décantations la majeure partie de l'acide dont il est imprégné.

Cette précaution est indispensable, parce que le sulfure imprégné d'acide s'altère lentement au contact de l'air.

Lorsque la liqueur contient de l'acide azotique, on peut encore obtenir la précipitation complète du bismuth par l'hydrogène sulfuré, en faisant agir le gaz en très-grand excès, et en étendant la liqueur d'une quantité d'eau suffisante ; mais il faut laver entièrement le précipité par décantations, en employant de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré : l'excès de ce réactif peut seul empêcher l'action de l'acide azotique sur le sulfure.

Dans le chapitre suivant nous aurons à rappeler les mêmes précautions pour la précipitation du plomb par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de bismuth obtenu par voie humide est noir, très-lourd, insoluble dans l'eau, dans le sulfhydrate d'ammoniaque, dans les dissolutions des sulfures alcalins, dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré. Il n'est pas attaqué par les acides non oxydants étendus d'eau ; l'acide chlorhydrique concentré le décompose ai-

Digitized by Google

sément, à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'acide azotique, même étendu de plus de mille fois son volume d'eau, l'attaque encore d'une manière très-sensible ; l'eau régale agit plus énergiquement que l'acide azotique. Les dissolutions alcalines sont à peu près sans action sur lui.

La composition du sulfure desséché est la même que celle du sulfure préparé par voie sèche ; elle est représentée par la formule Bi^2S^3 :

Bismuth	81,19
Soufre	18,81
	100,00

Quelques chimistes ont annoncé l'existence d'un sulfure correspondant à l'acide bismuthique ; mais il est peu stable, et ne se présente pas dans les analyses.

Le bismuth est rapidement attaqué par le chlore gazeux, et plus lentement par l'eau de chlore ; on ne connaît qu'un seul chlorure : sa composition se rapporte à la formule Bi^2Cl^3. Bismuth et chlore.

Le chlorure anhydre est presque incolore ; il a la consistance du beurre ; il est très-fusible ; le chlorure fondu se prend par refroidissement en une masse cristalline, blanche et nacrée ; il est très-volatil ; on peut le distiller sans le décomposer.

Il se dissout dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. La dissolution se trouble quand on l'étend d'eau ; le précipité qui se produit est considéré comme un *oxychlorure ;* mais il est plus rationnel d'admettre que la dissolution chlorhydrique se comporte comme celles des autres sels de bismuth, et qu'elle laisse déposer par addition d'eau un sel basique, tandis qu'une partie du bismuth reste dans la liqueur à l'état de sel acide.

Cela revient à admettre que la dissolution chlorhydrique du chlorure de bismuth renferme un chlorhydrate d'oxyde de bismuth : elle se rapproche effectivement par tous ses caractères de la dissolution qu'on obtient en traitant l'oxyde de bismuth par l'acide chlorhydrique. Le chlorure de bismuth se décompose lorsqu'on le met en présence de l'eau pure, en un sous-chlorhydrate et en un chlorhydrate acide.

Il se dissout sans altération dans la dissolution concentrée des chlorures alcalins ; il ne paraît cependant pas avoir pour ces chlorures une affinité comparable à celle que possède le chlorure de plomb.

Digitized by Google

Bismuth et brome.

On ne connaît qu'un bromure de bismuth ; sa composition est représentée par la formule Bi^2Br^3. Il est solide, d'un gris d'acier ; il est fusible vers 200 degrés, et distillable sans décomposition un peu au-dessus du rouge sombre. Il est décomposé rapidement par l'eau, qui dissout seulement une partie du brome à l'état d'acide bromhydrique ; la matière insoluble est d'un blanc jaunâtre, et peut être considérée comme un bromhydrate basique d'oxyde de bismuth. Le bromure est soluble dans les dissolutions concentrées des bromures alcalins.

Bismuth et iode.

L'iode et le bismuth ne forment qu'un seul composé, l'iodure Bi^2Io^3. Il est d'un gris d'acier, fusible, distillable à une température élevée. Il est décomposé rapidement par l'eau en sous-sel insoluble et en sel acide qui se dissout ; il est soluble sans décomposition dans les iodures alcalins en dissolutions un peu concentrées. Il est décomposé très-rapidement et complétement par les alcalis, et partiellement par leurs carbonates.

Bismuth, arsenic et phosphore.

Le bismuth a peu d'affinité pour l'arsenic et pour le phosphore ; il peut se combiner directement avec ces métalloïdes ; mais lorsqu'on soumet ces composés à l'action de la chaleur rouge, le phosphore et l'arsenic se volatilisent presque en totalité, en entraînant une certaine proportion du métal ; le résidu fixe de la calcination est du bismuth presque pur, ne retenant que très-peu de phosphore et d'arsenic.

Les composés sont insolubles dans l'eau ; ils sont attaqués difficilement par les acides non oxydants, et facilement par l'acide azotique et par l'eau régale.

Chauffés au contact de l'air, ils brûlent bien plus facilement que le bismuth pur.

Alliages.

Le bismuth se combine avec presque tous les métaux, et donne des alliages très-fusibles ; il paraît surtout avoir de l'affinité pour l'or et pour l'argent. Ces alliages ont été fort peu étudiés, et n'ont pas d'application industrielle.

§ 1. — Combinaisons du bismuth avec l'oxygène.

Les oxydes de bismuth sont réduits avec facilité, et à des températures assez peu élevées, par le charbon, par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, par les hydrogènes carbonés, par un grand

Digitized by Google

nombre de métaux, etc. Le sesquioxyde se comporte comme base avec les acides; il ne paraît pas avoir pour les alcalis la même affinité que l'oxyde de plomb. Le peroxyde est décomposé par la plupart des acides; il n'a pas une tendance bien prononcée à se combiner avec les alcalis.

OXYDE DE BISMUTH. Bi^2O^3.

La couleur de l'oxyde de bismuth varie du jaune olivâtre au vert olive foncé ; sa densité est de 8,21. Il est fusible un peu au-dessus du rouge sombre, mais il ne devient bien fluide qu'au rouge. Il n'est pas sensiblement volatil; l'oxyde fondu se prend par refroidissement en une masse cristalline, dont la texture rappelle celle de la litharge. L'oxyde de bismuth fondu traverse les coupelles d'os calcinés, et attaque les creusets de terre avec autant de facilité que la litharge.

Il est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines ; il est lentement transformé en sulfure au contact du sulfhydrate d'ammoniaque, des dissolutions de sulfures alcalins, de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré; la transformation peut être complète lorsque l'oxyde est porphyrisé. La sulfuration a lieu seulement à la surface pour l'oxyde en morceaux.

Les acides un peu forts dissolvent assez rapidement l'oxyde de bismuth, au moins lorsqu'il est porphyrisé.

L'oxyde de bismuth forme avec l'eau un hydrate blanc, un peu gélatineux, difficile à laver; il perd une partie de son eau au-dessous de 100 degrés; sa composition n'a pas encore été déterminée avec certitude. L'hydrate se dissout aisément dans la plupart des acides. Il forme des composés mal définis avec les alcalis et avec un grand nombre de protoxydes ; ces composés présentent une certaine analogie avec ceux que produit le peroxyde de fer hydraté. Il est rapidement transformé en sulfure par l'hydrogène sulfuré en dissolution, par le sulfhydrate d'ammoniaque et par les sulfures alcalins.

L'oxyde de bismuth anhydre contient :

Bismuth	89,65
Oxygène	10,35
	100,00

Digitized by Google

SELS FORMÉS PAR L'OXYDE DE BISMUTH.

L'oxyde de bismuth forme plusieurs séries de sels, neutres, basiques et acides. Les sels neutres sont presque tous décomposés, par l'eau, en sels basiques presque insolubles, et en sels acides qui peuvent être dissous sans altération dans une certaine quantité d'eau. Même en présence d'une proportion assez forte d'acide libre, l'addition d'un volume d'eau considérable produit, en général, le dépôt d'un sous-sel.

Sulfates. — Le sulfate neutre de bismuth est blanc, presque aussi insoluble dans l'eau que le sulfate de plomb; on peut le chauffer jusqu'au rouge sombre, et même un peu au delà, sans qu'il perde de l'acide sulfurique ; il n'est décomposé qu'au rouge vif. Il se dissout assez aisément dans l'acide sulfurique étendu, et plus facilement encore dans le même acide un peu concentré. La dissolution se trouble par addition d'eau, et laisse déposer lentement un sous-sel blanc, nettement insoluble, qui contient 85,33 pour 100 d'oxyde de bismuth, et dont la composition se rapporte à la formule $SO^3Bi^2O^3$.

Azotates. — On connaît trois azotates de bismuth. On obtient le sel neutre en dissolvant le métal dans l'acide azotique concentré, et en faisant cristalliser par évaporation et par refroidissement. Les cristaux sont très-beaux et transparents ; ils contiennent près de 17 pour 100 d'eau de cristallisation ; ils s'effleurissent dans l'air sec, et tombent en déliquescence dans l'air humide.

Chauffé progressivement dans une capsule, l'azotate perd d'abord son eau de cristallisation, et se tranforme en une masse blanche, assez fortement agglomérée, qui est de l'azotate anhydre ; il laisse ensuite dégager des vapeurs rutilantes très-abondantes. L'expulsion de l'acide azotique n'est complète qu'au rouge ; le résidu fixe de la calcination est de l'oxyde fondu.

Mis en présence d'un volume d'eau un peu considérable, l'azotate est décomposé très-nettement en un sel basique, $AZO^5Bi^2O^3$, blanc, insoluble, et en un sel acide qui reste dissous, et qui n'est pas décomposé par l'addition d'une quantité d'eau plus grande. Le sous-sel est soluble dans l'eau acidulée par l'acide azotique.

Phosphates. — On connaît plusieurs phosphates. Le sel neutre et les sels basiques sont blancs, insolubles dans l'eau, solubles

Digitized by Google

dans la plupart des acides concentrés [1]. Lorsqu'ils sont produits par doubles décompositions, ils sont peu gélatineux, et se rassemblent très-promptement ; ils sont alors un peu solubles dans un certain nombre de dissolutions salines, notamment dans les dissolutions des chlorures alcalins.

Oxalate. — On obtient l'oxalate neutre de bismuth en faisant agir l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammoniaque sur une dissolution peu acide, par exemple sur l'azotate. Il est blanc, très-lourd, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'acide oxalique et dans l'acide azotique étendus. Il se dissout, au moins en partie, dans les acides azotique et chlorhydrique concentrés.

Par calcination, à l'abri du contact de l'air, il donne du bismuth métallique.

Acétate. — L'oxyde de bismuth hydraté, mis en contact avec l'acide acétique étendu, ne se dissout qu'en petite quantité ; la partie insoluble, convenablement lavée, peut être considérée comme un sous-sel ; mais sa composition n'a pas été déterminée. La liqueur acide donne des cristaux par évaporation lente. Les cristaux sont formés par l'acétate neutre de bismuth; l'eau décompose ce sel en sous-acétate et en acétate acide.

Caractères généraux. — Nous prendrons pour exemple une dissolution notablement acide, et un peu étendue, d'azotate de bismuth.

Les dissolutions de potasse et de soude produisent des précipités blancs, un peu gélatineux, d'oxyde de bismuth hydraté, insoluble dans un excès des réactifs, et très-difficile à laver. On ne parvient pas à enlever à l'hydrate la totalité des alcalis, même en multipliant les lavages par décantations ; on n'obtient l'oxyde de bismuth tout à fait exempt d'alcalis qu'en desséchant très-fortement le précipité lavé aussi bien que possible, et en recommençant les lavages.

Le carbonate de potasse produit un précipité blanc d'hydrate de bismuth, à peu près insoluble dans un excès de réactif. Ce précipité, lavé longtemps par décantations, fait encore une effervescence sensible lorsqu'on le traite par un acide ; mais, comme l'hydrate retient encore une proportion très-notable d'alcali après

[1] L'insolubilité du phosphate de bismuth dans l'acide azotique faible est utilisée pour le dosage de l'acide phosphorique.

Digitized by Google

des lavages prolongés, on ne doit pas considérer l'effervescence produite par les acides comme la preuve de l'existence d'un carbonate de bismuth.

Le carbonate de soude se comporte à peu près comme le carbonate de potasse : la seule différence est que le précipité se dissout en proportion appréciable dans un excès du réactif.

Avec les bicarbonates, on obtient de même des précipités blancs d'hydrate ; le précipité produit par le bicarbonate de soude est un peu soluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque produisent également des précipités blancs d'hydrate de bismuth ; le précipité se dissout en quantité appréciable dans un excès des réactifs, principalement dans le carbonate d'ammoniaque. On n'obtient la précipitation complète du bismuth à l'état d'hydrate qu'en faisant chauffer pendant longtemps la liqueur ammoniacale, de manière à expulser la plus grande partie de l'ammoniaque ou de son carbonate.

Le cyanure de potassium produit un précipité blanc de cyanure de bismuth ; le précipité augmente quand on sature l'acide libre par un alcali ou par l'ammoniaque ; il disparaît, au contraire, par addition d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique. Le cyanure de bismuth est d'ailleurs insoluble dans un excès de cyanure alcalin.

Le phosphate et l'arséniate de soude ne produisent pas de précipités lorsque la dissolution est fortement acide ; en saturant même partiellement l'acide libre par l'ammoniaque, on obtient des précipités blancs, peu gélatineux, de phosphate et d'arséniate de bismuth, qui se dissolvent aisément dans l'acide chlorhydrique, et plus difficilement dans l'acide azotique. Ils se dissolvent en petite quantité, mais sans disparaître complétement, dans les dissolutions concentrées des chlorures alcalins.

L'acide oxalique ne produit pas de suite un précipité. Lorsque la dissolution ne renferme pas trop d'acide azotique libre, il se forme au bout d'un certain temps un dépôt blanc, cristallin, d'oxalate de bismuth : la précipitation est à peu près complète. Le précipité se dissout assez bien dans l'acide chlorhydrique un peu concentré ; il est moins soluble dans l'acide azotique. Lorsqu'on sature par l'ammoniaque les acides libres de ces liqueurs, il se forme un précipité blanc, immédiat, d'oxalate de bismuth, un

Digitized by Google

peu soluble dans les dissolutions concentrées de l'oxalate d'ammoniaque et des oxalates alcalins.

Les prussiates produisent des précipités blancs, ou d'un blanc jaunâtre, insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

L'hydrogène sulfuré, agissant en excès sur une dissolution progressivement étendue d'eau, précipite complétement le bismuth à l'état de sulfure noir. Ainsi que nous l'avons déjà dit, ce précipité doit être lavé par décantations avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Cette précaution n'est pas nécessaire lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré dans une dissolution chlorhydrique ; les lavages par décantations peuvent être faits avec de l'eau pure.

En versant de l'ammoniaque et ensuite du sulfhydrate en excès, on obtient un précipité noir de sulfure de bismuth, insoluble dans le sulfhydrate ; le précipité de sulfure est d'un brun foncé lorsque la dissolution ne contient que très-peu de bismuth.

Dans une dissolution contenant peu d'acide libre, l'iodure de potassium produit un précipité brun d'iodure de bismuth, entièment soluble dans un excès de réactif.

Les métaux, tels que le fer et le zinc, précipitent difficilement le bismuth à l'état métallique dans la dissolution azotique ; leur action est au contraire rapide sur les liqueurs qui ne contiennent pas d'acide oxydant.

Matières organiques. — En général, les matières organiques ne s'opposent pas aux réactions que nous venons d'exposer ; cependant, l'action de ces matières n'a pas été bien étudiée, et nous conseillons d'éviter autant que possible d'employer les alcalis, l'ammoniaque ou leurs carbonates pour la précipitation de l'oxyde de bismuth, en présence des acides tartrique, acétique, etc., et des substances organiques non acides.

Chalumeau. — Tous les sels et tous les composés de bismuth, notamment le sulfure, présentent au chalumeau des caractères très-nets.

Mélangés avec la soude et chauffés sur le charbon à la flamme intérieure, ils donnent la totalité ou la plus grande partie du bismuth à l'état métallique. On obtient dans le creux du charbon une scorie contenant des grenailles d'un métal très-aigre, éclatant sous le marteau ; il se forme sur le charbon une auréole

Digitized by Google

d'oxyde de bismuth, dont la couleur varie pendant le refroidissement du jaune orangé très-foncé au jaune olivâtre clair ; cette auréole provient de l'oxydation au contact de l'air des vapeurs du bismuth.

L'oxyde de bismuth, chauffé seul sur le charbon et à la flamme intérieure, est promptement réduit ; on obtient un bouton métallique très-aigre et l'auréole dont nous venons de parler.

L'oxyde chauffé avec le borax au bout du fil de platine, et à la flamme extérieure, produit une perle bien fondue, d'un jaune orangé tant qu'elle est chaude, incolore ou légèrement jaunâtre après refroidissement, suivant la proportion de l'oxyde. Chauffée ensuite à la flamme intérieure et sur le charbon, cette perle devient grise ; lorsque l'oxyde est entièrement réduit, la perle devient incolore ; on obtient encore des grenailles métalliques et une auréole d'oxyde de bismuth.

Avec le sel de phosphore, les caractères sont à peu près les mêmes ; la réduction de l'oxyde à la flamme intérieure est plus difficile, mais elle est encore complète.

PÉROXYDE DE BISMUTH. Bi^2O^5.

Le peroxyde de bismuth peut être obtenu dans les circonstances suivantes :

1° On verse une dissolution concentrée de potasse dans une liqueur contenant un sel de bismuth ; on porte à l'ébullition et on fait arriver un courant de chlore ; on voit le précipité blanc produit par la potasse devenir très-promptement grenu et d'un brun très-foncé. L'alcali en excès doit être en proportion telle que la transformation en peroxyde soit complète lorsque le chlore cesse d'être absorbé intégralement.

2° Après avoir précipité l'oxyde de bismuth hydraté par la potasse employée en assez grand excès, on dissout le précipité dans l'acide acétique ; on fait chauffer la liqueur à 70 degrés environ, et on fait arriver un courant rapide de chlore ; tout le bismuth se sépare en peu de temps de la liqueur acétique à l'état de peroxyde.

Dans les deux cas il faut laver pendant très-longtemps le peroxyde de bismuth, en procédant par décantations. Lorsqu'on est

Digitized by Google

parvenu à dissoudre la totalité des sels alcalins, on fait passer l'oxyde sur un filtre, et on le fait sécher à 100 degrés.

Le peroxyde est d'un brun très-foncé ; mais la teinte est variable, de même que celle de l'oxyde puce de plomb, avec la température et le degré de concentration des liqueurs dans lesquelles il a été produit. Il est nettement insoluble dans l'eau, dans la plupart des acides organiques, dans les acides minéraux très-étendus, dans les dissolutions peu concentrées des alcalis et des carbonates alcalins. Il est décomposé par l'acide sulfurique, par l'acide chlorhydrique et par l'acide azotique concentrés.

Il peut se combiner avec les alcalis, mais les combinaisons ne résistent pas à la température de l'ébullition ; ses caractères acides sont moins prononcés que ceux du bioxyde de plomb.

Le peroxyde de bismuth contient :

Bismuth	83,87
Oxygène	16,13
	100,00

§ 2. — Dosage du bismuth.

On peut doser le bismuth à l'état d'oxyde, à l'état de peroxyde, à l'état de sulfure, à l'état de sulfate ; le choix entre les divers procédés dépend principalement de la nature des acides avec lesquels l'oxyde de bismuth est combiné, et des oxydes dont il faut le séparer.

Considérons d'abord quelques cas très-simples : le dosage du bismuth contenu dans des liqueurs acides qui ne renferment pas d'autres oxydes.

Liqueur azotique. — On précipite le bismuth à l'état d'oxyde hydraté par le carbonate d'ammoniaque ; on pèse l'oxyde chauffé jusqu'à fusion dans une capsule de porcelaine préalablement tarée. Pour obtenir une détermination exacte, on doit prendre quelques précautions spéciales.

On verse peu à peu un excès de carbonate d'ammoniaque dans la liqueur acide ; on laisse en repos pendant quelques heures, à la température ordinaire ; on fait ensuite chauffer pendant vingt-quatre heures à 80 degrés environ. Le bismuth est alors entièrement précipité ; on lave le précipité à deux ou trois re-

Digitized by Google

prises par décantations, et on vérifie que les liqueurs décantées ne retiennent pas de bismuth, en les faisant chauffer à l'ébullition.

Dans le cas où il se produit un trouble appréciable dans les liqueurs décantées, il faut le laisser déposer, laver le dépôt par décantations et le réunir au précipité. On fait passer le précipité dans une capsule de porcelaine pesée ou tarée d'avance. C'est là une opération assez délicate, parce qu'on a un grand intérêt à se servir d'une capsule très-petite.

On évapore à sec ; on porte la capsule sous un moufle froid ; on allume très-lentement le feu dans le fourneau, afin d'expulser ou de décomposer, sans perte d'oxyde de bismuth, les sels ammoniacaux dont le précipité est encore imprégné. On pousse le feu jusqu'à ce que l'oxyde de bismuth soit en pleine fusion. On retire la capsule du moufle ; on pèse après refroidissement.

Liqueur chlorhydrique. — On ne peut pas employer le carbonate d'ammoniaque pour la précipitation ; le précipité retient, même après des lavages prolongés, une quantité appréciable de sel ammoniac et de sous-chlorhydrate d'oxyde de bismuth ; pendant la calcination sous le moufle, il y a volatilisation de chlorure de bismuth. Il faut précipiter le métal à l'état de sulfure, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le sulfhydrate, peser le sulfure ou bien le transformer en sulfate.

Considérons séparément l'emploi de l'hydrogène sulfuré et celui du sulfhydrate.

Emploi de l'hydrogène sulfuré. — On fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide un peu concentrée ; on étend de beaucoup d'eau, à mesure que l'hydrogène sulfuré est en excès. On cesse de faire arriver le gaz seulement lorsque la liqueur émet une odeur très-forte.

On bouche la fiole, et on la laisse en repos pendant un jour. Le précipité de sulfure de bismuth est alors nettement rassemblé ; on décante la liqueur ; on lave le sulfure par décantations, à cinq ou six reprises, en employant de l'eau pure. On fait passer le sulfure sur un filtre pesé d'avance ; on achève le lavage sur le filtre ; on fait sécher à 100 degrés et on pèse. L'augmentation de poids du papier donne le poids du sulfure de bismuth, auquel on peut attribuer la composition indiquée par la formule Bi^2S^3. Ce sulfure contient 81,19 pour 100 de bismuth.

Digitized by Google

Le nombre obtenu n'est pas tout à fait exact; il est difficile d'amener le papier au même degré de dessiccation dans les deux pesées, et d'enlever toute l'eau hygrométrique au sulfure; pendant la précipitation et pendant les lavages, une petite quantité d'hydrogène sulfuré est décomposée par l'oxygène de l'air: il en résulte un dépôt de soufre; le poids trouvé pour le sulfure de bismuth est ordinairement un peu trop fort. Il est donc prudent de vérifier le dosage en transformant en sulfate toute la partie du sulfure qu'il est possible de séparer du papier.

On pèse cette partie, afin de pouvoir rapporter au poids total du sulfure le nombre qui sera obtenu pour la fraction sur laquelle on opère. On place le sulfure dans une capsule en porcelaine pesée avec exactitude; on attaque par l'acide azotique étendu; on ajoute un peu d'acide sulfurique; on évapore lentement à sec, et on chauffe progressivement jusqu'au rouge sombre, de manière à expulser l'acide sulfurique en excès. On pèse le sulfate de bismuth dans la capsule; ce composé contient 62,75 pour 100 de bismuth.

Emploi du sulfhydrate. — On sature par l'ammoniaque l'acide libre de la liqueur proposée; on ajoute du sulfhydrate en excès; on agite vivement pendant quelques minutes; on bouche la fiole, et on attend que le sulfure soit entièrement rassemblé.

On décante alors la liqueur, et on lave à plusieurs reprises le précipité par décantations, d'abord avec de l'eau chargée d'un peu de sulfhydrate, ensuite avec de l'eau pure. On doit multiplier les lavages de manière à enlever la totalité des sels ammoniacaux. On fait passer le précipité sur un filtre pesé d'avance; on pèse après dessiccation à 100 degrés; on calcule la proportion du bismuth d'après le poids du sulfure, et en admettant qu'il répond rigoureusement à la formule Bi^2S^3.

La détermination peut être obtenue suffisamment exacte; on n'a pas à craindre la présence du soufre libre dans le sulfure de bismuth; la seule difficulté sérieuse est le lavage; le sulfure de bismuth retient fortement le sel ammoniac dont il est imprégné, et on est toujours exposé à laisser une petite quantité de ce composé dans le sulfure.

Il est toujours possible de surmonter cette difficulté, et d'écarter l'erreur qui peut en provenir, en multipliant les décantations avant de faire passer le précipité sur le filtre. Il ne faut pas

Digitized by Google

transformer une partie du sulfure en sulfate, dans le but de vérifier l'exactitude du dosage ; en effet, l'inexactitude dans la pesée du sulfure résultant principalement de la présence d'un peu de sel ammoniac, le traitement du sulfure par les acides azotique et sulfurique donne du sulfate de bismuth et du sulfate d'ammoniaque ; la pesée du sulfate de bismuth est donc encore plus inexacte que celle du sulfure desséché à 100 degrés.

Liqueur sulfurique. — Lorsque la liqueur proposée renferme de l'acide sulfurique, ou bien de l'acide azotique et de l'acide sulfurique, on peut doser assez simplement et fort exactement le bismuth, en le pesant à l'état de sulfate. On évapore à sec la liqueur acide, en terminant l'évaporation dans une petite capsule de porcelaine pesée d'avance.

On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique vers la fin de l'évaporation, dans le cas où la liqueur proposée contient principalement de l'acide azotique, et lorsqu'on peut craindre que l'acide sulfurique ne soit pas en quantité suffisante.

On porte très-lentement la capsule au rouge sombre, et on maintient les matières contenues exposées à ce degré de chaleur, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de vapeurs blanches d'acide sulfurique. La capsule contient alors tout le bismuth à l'état de sulfate neutre ; on pèse le sulfate dans la capsule, après refroidissement.

L'exactitude du dosage dépend presque exclusivement des soins apportés à l'évaporation et à la calcination. Lorsqu'on parvient à éviter les projections, on peut admettre qu'il n'y a pas de perte appréciable, et que le sulfate chauffé au rouge sombre a certainement la composition du sel neutre.

Le même mode de dosage ne doit pas être adopté lorsque la liqueur proposée renferme de l'acide chlorhydrique : l'expulsion de cet acide par l'acide sulfurique exige des précautions trop grandes ; il y a volatilisation appréciable de chlorure de bismuth pendant l'évaporation à sec, à moins que l'acide sulfurique ne soit en excès considérable, et dans ce cas, on évite difficilement les projections.

Liqueur acétique. — Lorsque la liqueur acide proposée ne renferme pas d'autre acide que l'acide acétique, on dose assez exactement le bismuth à l'état de peroxyde.

Digitized by Google

On ajoute à la liqueur une proportion assez forte d'acétate de potasse; on sature par la potasse la majeure partie de l'acide acétique libre; on chauffe à 70 degrés environ, et on fait arriver un courant un peu rapide de chlore; le bismuth est ordinairement précipité en totalité à l'état de peroxyde dans un temps très-court, de dix à quinze minutes. On n'est, du reste, averti par aucun caractère du moment où la précipitation est complète.

C'est là un inconvénient grave, et nous ne conseillons pas l'emploi de cette méthode aux chimistes qui n'ont pas une longue habitude de ce genre d'expériences.

Lorsqu'on peut être certain d'avoir précipité tout le bismuth, on cesse de faire arriver du chlore; on étend de beaucoup d'eau et on laisse refroidir; on décante la liqueur acétique; on lave ensuite le peroxyde un très-grand nombre de fois par décantations, en ayant soin de faire chauffer chaque fois jusqu'à l'ébullition. Le peroxyde étant parfaitement lavé, on le reçoit sur un filtre pesé d'avance; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau.

Les lavages et la pesée du peroxyde ne présentent aucune difficulté exceptionnelle; on peut obtenir pour le bismuth un nombre fort exact toutes les fois qu'on réussit la peroxydation totale de l'oxyde de bismuth dans la liqueur acide.

En présence de l'acide acétique, on arrive aisément à précipiter le bismuth à l'état de sulfure, par l'hydrogène sulfuré, ou bien par l'ammoniaque et par le sulfhydrate; on peut faire le dosage en pesant le sulfure. On doit opérer comme nous l'avons indiqué précédemment pour le cas d'une liqueur chlorhydrique.

Observation. — Quel que soit l'acide contenu dans la liqueur, on peut doser le bismuth à l'état de peroxyde, en opérant de la manière suivante :

On sature par la potasse l'acide ou les acides de la liqueur proposée; on ajoute de 25 à 30 grammes de potasse en excès; on porte à l'ébullition; on fait arriver un courant un peu rapide de chlore. En quelques minutes l'hydrate d'oxyde de bismuth est transformé en peroxyde; le changement de couleur et d'aspect du précipité produit par l'alcali indique nettement le moment où la transformation est complète. On cesse alors de faire arriver du chlore, on lave le peroxyde par décantations.

Le lavage est très-long, mais il n'expose à aucune perte; car

Digitized by Google

le peroxyde est très-lourd et il se rassemble très-nettement. Lorsque les lavages sont terminés, on reçoit le peroxyde sur un filtre préalablement pesé; on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau.

Les procédés de dosage que nous venons de décrire sont ceux qu'il convient d'employer lorsque le bismuth est contenu dans des liqueurs acides qui renferment des acides de l'arsenic, du tellure, etc..., ou bien des oxydes divers. Il est, en général, facile de reconnaître auquel de ces procédés on doit recourir dans chaque cas spécial; aussi ne citerons-nous qu'un petit nombre d'exemples, en nous attachant seulement au dosage du bismuth.

Tellure et bismuth. — Supposons que les deux corps soient contenus dans une dissolution chlorhydrique, ne renfermant qu'une faible proportion d'acide azotique. On fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, et on étend peu à peu de beaucoup d'eau; lorsque le gaz est en excès, on ajoute progressivement de l'ammoniaque, en ayant soin que l'hydrogène sulfuré soit toujours dominant. Le bismuth est bientôt entièrement précipité à l'état de sulfure insoluble dans le sulfhydrate; le tellure reste dissous en grande partie, à l'état de sulfosel ammoniacal; une partie du tellure se trouve dans le précipité à l'état de sulfosel de sulfure de bismuth.

Lorsqu'on est arrivé à produire dans la liqueur une certaine quantité de sulfhydrate, on cesse de faire arriver l'hydrogène sulfuré, et d'ajouter de l'ammoniaque; on bouche la fiole; on la laisse en repos pendant vingt-quatre heures; on décante la liqueur et on lave le précipité, d'abord avec de l'eau chargée de sulfhydrate, ensuite avec de l'eau pure, et en procédant exclusivement par décantations.

Le sulfure de bismuth ainsi obtenu retient presque toujours une proportion fort appréciable de sulfure de tellure; il faut dissoudre les sulfures dans l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique; on recommence la précipitation du bismuth par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque, et les lavages du précipité avec du sulfhydrate étendu : on lave enfin le sulfure avec de l'eau pure.

On réunit toutes les liqueurs décantées; on procède au dosage du tellure, en suivant la marche que nous avons décrite dans

Digitized by Google

notre premier volume. Quant au sulfure de bismuth, à peu près complétement débarrassé du sulfure de tellure par la seconde précipitation, on le reçoit sur un filtre pesé d'avance; on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau; on calcule la proportion du bismuth en admettant que l'augmentation de poids du filtre est due au sulfure Bi^2S^3.

Observation. — On ne réussit que très-imparfaitement la séparation du bismuth et du tellure, en faisant agir sur la liqueur acide l'ammoniaque et le sulfhydrate; après la seconde précipitation, le sulfure de bismuth retient encore une proportion notable de sulfure de tellure. Des faits analogues ont été constatés pour la séparation du tellure et de plusieurs autres métaux à l'aide de réactifs sulfurants.

Bismuth et fer. — Considérons une liqueur chlorhydrique contenant seulement des oxydes de fer et de bismuth; on arrive à séparer très-nettement les deux métaux en précipitant le bismuth par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de bismuth est aisément débarrassé, par des lavages à l'eau pure, du chlorure de fer dont il est imprégné au moment de la précipitation; mais il est mélangé avec une proportion variable, et toujours très-notable, de soufre libre provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré par le perchlorure de fer.

Après avoir bien lavé par décantations le sulfure de bismuth, on le recueille sur un filtre pesé; on sèche à 100 degrés, et on pèse. L'augmentation de poids du filtre ne peut pas servir directement à la détermination du bismuth.

Il faut séparer autant que possible le précipité du papier, peser la partie qu'on parvient à détacher, transformer le sulfure de bismuth en sulfate, et peser le sulfate calciné au rouge sombre. On calcule ensuite pour le précipité total, donné par l'hydrogène sulfuré, le poids de sulfate qu'on aurait obtenu et la proportion de bismuth.

Lorsque le précipité est peu abondant, il adhère presque entièrement au filtre; on est alors obligé de modifier la dernière partie des opérations.

On brûle le filtre avec le précipité dans une petite capsule de porcelaine, pesée avec exactitude, en ayant la précaution d'élever la température autant seulement que cela est nécessaire pour la

Digitized by Google

combustion du papier; on traite les cendres, et le sulfure modifié par le grillage, par un peu d'acide azotique et d'acide sulfurique; on évapore à sec; on chauffe au rouge sombre et on pèse le sulfate calciné.

On obtient ainsi un poids trop faible : il est impossible d'éviter une perte appréciable de bismuth pendant la combustion du filtre.

Bismuth et zinc. — Nous supposons les deux oxydes dissous dans l'acide azotique : on sature l'acide libre par l'ammoniaque, et on ajoute du carbonate d'ammoniaque en assez grand excès. On fait chauffer pendant environ deux jours à 80 degrés; on décante la liqueur; on la remplace par une dissolution un peu concentrée de carbonate d'ammoniaque; on fait chauffer encore pendant deux jours à 80 degrés; on décante de nouveau; on lave ensuite le précipité par décantations avec de l'eau pure.

En opérant ainsi, on arrive à précipiter assez complétement le bismuth à l'état d'hydrate et à redissoudre la majeure partie de l'oxyde de zinc; mais une petite quantité de ce dernier oxyde est retenue par l'hydrate de bismuth.

Pour compléter la séparation, il faut dissoudre le précipité dans l'acide azotique, recommencer la précipitation par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque, ainsi que les lavages avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque et avec de l'eau pure.

On fait passer l'hydrate de bismuth dans une capsule pesée d'avance, on chauffe progressivement jusqu'à fusion de l'oxyde, et on pèse l'oxyde fondu dans la capsule.

On réunit toutes les liqueurs décantées; on précipite le zinc à l'état de sulfure. On doit observer avec attention la teinte du précipité; lorsque le sulfure de zinc est parfaitement blanc, on est certain de ne pas avoir laissé du bismuth dans les liqueurs ammoniacales : au contraire, lorsque le sulfure de zinc est coloré en noir, ou même seulement en grisâtre, on a la preuve que la séparation a été manquée; il faut recommencer toutes les opérations.

La couleur blanche du sulfure de zinc ne donne du reste qu'une présomption sur la netteté de la séparation; l'oxyde de bismuth peut très-bien retenir un peu d'oxyde de zinc, et c'est même ce qui arrive presque toujours : on obtient un poids un

Digitized by Google

peu trop fort pour l'oxyde de bismuth, un poids un peu trop faible pour l'oxyde de zinc.

Autre procédé. — On réussit plus nettement la séparation en faisant passer le bismuth à l'état de peroxyde par l'action du chlore sur une liqueur acétique. On ajoute à la liqueur proposée de la potasse en assez grand excès ; on verse de l'acide acétique en quantité suffisante pour que la liqueur soit franchement acide ; on fait chauffer à 70 degrés environ et on fait arriver un courant de chlore. Le bismuth se sépare bientôt très-nettement à l'état de peroxyde ; le zinc reste entièrement dissous.

Après avoir lavé le peroxyde de bismuth par décantations réitérées, on le reçoit sur un filtre pesé ; on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau ; on calcule la proportion du bismuth d'après le poids du peroxyde.

Le dosage du zinc présente beaucoup plus de difficultés, il est contenu dans des liqueurs très-étendues qui renferment une proportion considérable de sels alcalins. On ne peut espérer pour le zinc qu'une approximation, tandis que la détermination du bismuth est suffisamment exacte.

§ 3. — Minéraux et produits d'art.

Les minéraux du bismuth sont assez nombreux, mais ils sont très-rares ; nous examinerons seulement les plus importants : le *bismuth natif;* l'*oxyde;* les *sulfures;* le *tellurure;* l'*arséniure* et le *silicate*. Nous n'aurons à considérer qu'un seul produit d'art, le bismuth métallique.

BISMUTH NATIF.

Le bismuth natif est le moins rare de tous les minéraux du bismuth ; il se présente en veines et même en filons dans le gneiss et dans les micaschistes, accompagnant des minerais de cobalt, d'argent, de plomb, de zinc, du wolfram, du tungstate de chaux, etc.

On l'exploite en Saxe et en Bohême, dans les mines de *Schneeberg*, d'*Altenberg*, de *Joachimsthal,* etc., en Norwège, en Suède, dans le Cornouailles, en Amérique... Il est en petites masses à texture cristalline, quelquefois en cristaux assez nets, dont la

Digitized by Google

forme se rapproche du cube, en filaments très-déliés pénétrant les minerais métalliques ou les gangues terreuses des filons. Il est d'un gris blanc, tirant un peu sur le rouge; son éclat est métallique, mais il se ternit promptement à l'air humide; sa densité est un peu variable, de 9,60 à 9,737. Il est très-aigre à froid, mais il est un peu malléable à une température élevée.

Le bismuth natif est rarement pur; il contient presque toujours une proportion appréciable d'arsenic et d'argent; en outre, le métal livré au commerce, après avoir été séparé mécaniquement des minerais et des gangues qui l'accompagnent, est toujours mélangé avec une certaine quantité de ces matières étrangères.

OXYDE DE BISMUTH.

L'oxyde de bismuth se présente à la surface du bismuth natif, soit aux affleurements, soit dans toutes les parties des filons dans lesquelles les eaux de la surface ont pu pénétrer. Il est terreux et terne; sa couleur varie du blanc grisâtre au vert jaunâtre; sa densité est de 4,36. Il est assez facilement dissous par les acides, avec une effervescence appréciable.

On a trouvé de l'acide carbonique, de l'eau, de l'oxyde de fer et de l'oxyde de bismuth dans tous les échantillons qui ont été analysés. La présence constante de l'eau et de l'acide carbonique tendrait à faire considérer le minéral comme un hydrocarbonate de bismuth. Nous citerons seulement deux exemples numériques :

Oxyde de bismuth (Bi^2O^3)...	86,40.....	74,50
Peroxyde de fer.....	5,10.....	2,10
Alumine.....	»	7,50
Silice.....	»	6,70
Acide carbonique.....	4,10.....	5,13
Eau.....	3,40.....	3,60
	99,00	99,53

SULFURES DE BISMUTH.

On a signalé dans quelques localités le sulfure simple, répondant à la formule Bi^2S^3, et des sulfures assez complexes, contenant du bismuth, du plomb, du cuivre, etc.

Sulfure simple. — Ce minéral a été trouvé à *Caldbeckfell* (Cumberland) et dans quelques autres localités de l'Angleterre, près

Digitized by Google

de *Redruth*, près du *Lands'end*, etc., en Saxe et en Bohême, en Suède, au Chili, etc., accompagné de minéraux du cérium et du molybdène. Il est en petits cristaux aciculaires ou en petites masses à texture compacte, foliacée ou fibreuse. Les cristaux paraissent dériver du prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 91° 30′.

Le sulfure de bismuth est d'une couleur un peu variable, du blanc d'étain au gris de plomb; il a l'éclat métallique, mais cet éclat se ternit à l'air humide, et la surface du minéral présente alors des irisations. Il est assez tendre, et on peut le couper au couteau. Sa densité varie de 6,40 à 6,549. Il n'est pas facilement attaqué par l'acide chlorhydrique étendu; l'eau régale et l'acide azotique le dissolvent promptement.

Nous citerons la composition de quelques échantillons provenant des localités suivantes :

	Riddarhyttan.	Retzbanya.	Orawicza.	Cornouailles.
Soufre.....	18,72.....	18,28.....	19,46.....	18,42
Bismuth.....	80,98.....	80,96.....	74,55.....	78,00
Fer.....	»	»	0,40.....	1,04
Cuivre.....	»	»	3,13.....	2,42
Or.....	»	»	0,53.....	»
Plomb.....	»	»	2,26.....	»
	99,70	99,24	100,33	99,88

Sulfures multiples. — Nous désignons sous ce nom les divers sulfures à texture cristalline, ou même en cristaux assez nets, qui contiennent du bismuth, du plomb, du cuivre, etc.

Le *sulfure de cuivre et de bismuth*, provenant des mines de cobalt du grand duché de Bade, est en prismes imparfaits, qui paraissent dériver du prisme rhomboïdal droit; il a l'éclat métallique; sa couleur est le gris d'acier; sa densité est de 5,00.

Le *sulfure de bismuth, de plomb et de cuivre* a été trouvé près d'*Ekatherinenberg* (Sibérie) et dans le Maine (Etats-Unis d'Amérique). Il est en petits cristaux prismatiques, qui paraissent se rapporter au prisme rhomboïdal droit; il a l'éclat métallique; sa couleur est le gris de plomb foncé; sa densité varie entre 6,10 et 6,80.

Le *sulfure de bismuth et de plomb* a été trouvé au Pérou, accompagné de pyrites et de sulfate de baryte; il est en petites

Digitized by Google

masses foliacées d'un gris de plomb; il a l'éclat métallique; sa densité est de 6,92.

La composition de ces divers sulfures est indiquée par les analyses suivantes :

	Tannenbaum.	Bade.	Sibérie.	Pérou.
Soufre	18,83	12,58	16,05	18,00
Bismuth	62,16	47,24	34,62	60,95
Cuivre	18,72	34,66	11,79	2,42
Plomb	»	»	35,69	16,73
Fer	»	»	»	1,02
Gangue	»	»	»	0,59
	99,71	94,48	98,15	99,71

Tous ces sulfures sont attaquables par l'acide azotique et par l'eau régale; ils résistent à l'acide chlorhydrique étendu; ils ne dégagent que très-lentement de l'hydrogène sulfuré quand on les traite par l'acide chlorhydrique concentré.

TELLURURE DE BISMUTH.

Le tellurure de bismuth a été signalé dans plusieurs localités : à *Schubkau* (Hongrie), à *Tellemarke* (Norwége), à *San José* (Brésil), dans diverses exploitations d'or de l'Amérique, etc. Il est en petits cristaux ou en peittes masses lamellaires, foliacées, grenues; il est accompagné d'or natif, de pyrites de fer et de cuivre, de fer oxydulé, etc. Les cristaux ont pour forme primitive le rhomboèdre, dont l'angle est de 118° 38′ : ils se clivent aisément et les lamelles sont un peu élastiques. Le minéral est d'un gris d'acier pâle; sa densité varie de 7,20 à 8,44.

Ces différences de densités dans les divers échantillons qui ont été examinés correspondent à des différences notables dans la composition.

Les minéraux qui sont compris sous le nom de *tellurure de bismuth* contiennent du soufre et du sélénium en proportion très-variables.

Nous citerons quelques exemples numériques :

	Schubkau.	Virginie.	Caroline du Nord.	Brésil.
Tellure	34,60	35,77	33,84	15,93
Soufre	4,80	»	5,27	3,15
Sélénium	»	6,81	traces	1;48
Bismuth	60,00	51,65	61,35	79,15
Fer	»	1,25	»	»
Quartz	»	5,96	»	»
	99,40	99,54	100,46	99,71

Digitized by Google

Les tellurures de bismuth contiennent assez fréquemment de l'or et de l'argent. Ils sont inattaquables par les acides non oxydants : l'acide azotique et l'eau régale les dissolvent rapidement.

ARSÉNIURE DE BISMUTH.

Cette espèce minérale est assez peu connue ; on ne l'a signalée que dans une seule localité, à *Marienberg* (Saxe), disséminée dans l'arsenic natif.

La proportion de l'arsenic natif est considérable ; on n'a pas trouvé plus de 3 pour 100 de bismuth dans les divers échantillons qui ont été analysés.

L'aspect de la masse minérale est celui de l'arsenic natif ; on ne peut reconnaître la présence du bismuth que par des opérations chimiques.

SILICATE DE BISMUTH.

Le silicate de bismuth a été signalé seulement en Saxe, à *Schneeberg* et à *Brâumsdorff*, en petites masses à texture compacte ou cristalline, et en très-petits cristaux tétraédriques, engagés dans une gangue quartzeuse. Sa couleur varie du jaune paille au brun foncé ; son éclat est résineux : il est assez tendre et il se laisse pulvériser avec facilité. Sa densité est comprise entre 5,912 et 6,006. Il est facilement attaqué par les acides.

Sa composition est complexe ; il renferme de l'acide silicique, de l'acide phosphorique, un peu de fluor, des oxydes de bismuth, de fer et de manganèse.

Nous citerons un seul exemple numérique :

Oxyde de bismuth	69,58
Silice	22,23
Acide phosphorique	3,31
Oxyde de fer	2,40
Oxyde de Manganèse	0,50
Eau et fluor	1,01
	98,63

Analyse. — L'analyse du minerai exige plusieurs séries d'opérations :

1° On détermine l'eau par calcination dans un creuset de porcelaine : la perte de poids ne donne pour l'eau qu'une approxi-

Digitized by Google

mation douteuse, parce que la vapeur d'eau entraîne certainement une partie du fluor et même un peu de silicium : la perte étant très-faible, environ de 1 pour 100, il n'y a pas lieu de chercher à obtenir plus d'exactitude.

2° On fait la recherche du fluor, en suivant la marche que nous avons tracée dans notre premier volume : le résultat est seulement qualitatif. Dans les analyses qui ont été faites, on n'a trouvé qu'une proportion indosable de fluor ; peut-être s'est-on contenté de constater la présence de ce métalloïde sans chercher à le doser approximativement.

3° Pour déterminer la silice, l'acide phosphorique et les oxydes métalliques, on doit opérer sur 2 grammes, ou même sur 3 grammes du minéral lorsqu'il est possible d'en consacrer un poids aussi fort à cette série d'opérations.

On attaque le silicate par l'acide azotique concentré ; on maintient le résidu exposé à 98 degrés pendant vingt-quatre heures ; on traite ce résidu par l'acide azotique un peu étendu. On lave la partie insoluble par décantations, d'abord avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, ensuite avec de l'eau pure.

Les liqueurs décantées contiennent l'acide phosphorique et la majeure partie des oxydes de fer et de manganèse. La matière indissoute par l'acide azotique contient presque toujours, avec la silice, une petite quantité d'oxydes de fer et de manganèse, et de peroxyde de bismuth.

Traitement du résidu. — On traite cette partie insoluble par l'acide chlorhydrique, afin de dissoudre les oxydes métalliques et d'obtenir de la silice pure. On lave la silice à l'eau bouillante ; on la fait sécher à 100 degrés et on la calcine au rouge. Le poids de la silice peut être obtenu suffisamment exact.

On conserve la liqueur acide pour la réunir ultérieurement à celle qui contiendra les oxydes métalliques qui ont été dissous par l'acide azotique.

Traitement de la liqueur azotique. — On sature l'acide par l'ammoniaque ; on ajoute du sulfhydrate en faible excès. Le fer, le manganèse et le bismuth sont entièrement précipités à l'état de sulfures : l'acide phosphorique reste dissous. On lave le précipité par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

Pour doser l'acide phosphorique dans les liqueurs décantées, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; on

Digitized by Google

expulse l'hydrogène sulfuré par la chaleur ; on sépare le soufre par filtration ; on ajoute de l'ammoniaque et du sulfate de magnésie ammoniacale ; on pèse l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésie calciné.

On dissout les sulfures insolubles dans le sulfhydrate, en les traitant par l'acide chlorhydrique faible, additionné d'un peu d'acide azotique ; on réunit la liqueur acide à la liqueur chlorhydrique qui contient le reste des oxydes métalliques.

Liqueurs chlorhydriques. — On précipite le bismuth à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré ; on lave le précipité par décantations ; on le fait passer dans une petite capsule de porcelaine exactement pesée ; on l'attaque par l'acide azotique faible ; on ajoute un peu d'acide sulfurique ; on évapore lentement à sec et on fait chauffer progressivement au rouge sombre. On pèse le sulfate neutre de bismuth dans la capsule.

Les liqueurs acides décantées contiennent le fer, le manganèse et de l'hydrogène sulfuré. On les porte à l'ébullition pour expulser le gaz ; on filtre pour séparer le soufre. On fait ensuite passer le fer à l'état de peroxyde ; on précipite les deux oxydes par l'ammoniaque. Le manganèse est en proportion assez faible pour être entièrement entraîné par l'oxyde de fer. On pèse ensemble les deux oxydes calcinés.

On procède enfin soit à la séparation des deux oxydes, soit seulement à la recherche qualitative du manganèse.

BISMUTH DU COMMERCE.

Le bismuth livré aux fabriques de produits chimiques est le bismuth natif débarrassé aussi bien que possible par des moyens mécaniques des gangues et des minéraux qui l'accompagnent. On le purifie par fusion au contact de l'air, ou bien par fusions successives avec de petites quantités de nitre. Les deux procédés de purification conduisent au même résultat, l'oxydation d'une partie du bismuth et l'oxydation de la totalité des corps étrangers (à l'exception de l'argent).

Les scories obtenues sont assez riches en bismuth, mais elles n'ont pas d'applications industrielles ; le bismuth purifié est seul livré au commerce, ou bien employé à la préparation des sels de bismuth et des produits pharmaceutiques.

Digitized by Google

Le bismuth brut contient, en proportions variables, des matières terreuses, du soufre, de l'arsenic, du fer, du cuivre, du plomb, de l'argent, etc. Le bismuth purifié ne renferme ordinairement que des traces de corps étrangers : il est rarement assez argentifère pour qu'il y ait intérêt à faire l'extraction de l'argent.

Examen analytique. — Nous citerons comme exemple l'examen d'un échantillon de bismuth brut contenant du soufre, de l'arsenic, du fer, du cuivre et du plomb[1].

L'analyse exige deux séries d'opérations : dans la première on dose seulement le soufre ; dans la seconde on détermine l'arsenic et les différents métaux.

1° *Dosage du soufre.* — On attaque 3 grammes de bismuth par l'acide azotique ; on étend d'eau ; on ajoute de la potasse pure en excès ; on fait chauffer à 100 degrés, et on fait arriver un courant de chlore jusqu'à peroxydation totale du bismuth et du plomb. On lave par décantations les oxydes insolubles ; on les reçoit sur un filtre et on achève le lavage à l'eau bouillante.

On verse progressivement de l'acide chlorhydrique dans les liqueurs alcalines ; on chauffe doucement pour expulser le chlore ; on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium ; on pèse le sulfate de baryte, après l'avoir lavé, purifié et calciné.

2° *Détermination de l'arsenic et des métaux.* — On attaque 4 grammes de bismuth par l'eau régale ; on étend d'eau ; on sature les acides par l'ammoniaque ; on ajoute du sulfhydrate en excès ; on laisse le sulfhydrate agir pendant vingt-quatre heures. Le fer, le cuivre, le plomb et le bismuth sont entièrement précipités à l'état de sulfures : l'arsenic est dissous à l'état de sulfosel. On lave les sulfures par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate ; on termine le lavage avec de l'eau pure.

La détermination de l'arsenic dans les liqueurs décantées est faite par les procédés que nous avons décrits dans notre premier volume. Nous nous occuperons seulement du précipité des sulfures.

On attaque les sulfures par l'acide chlorhydrique un peu con-

[1] On doit toujours faire la recherche de l'argent, en passant à la coupelle 10 ou 12 grammes du bismuth proposé. La coupellation est conduite comme celle du plomb argentifère, qui sera décrite dans un autre chapitre.

Digitized by Google

centré ; on fait arriver dans la liqueur acide un courant d'hydrogène sulfuré, et on étend d'eau à mesure que le gaz est en excès. Le fer seul reste dissous ; le bismuth, le plomb et le cuivre sont précipités en totalité à l'état de sulfures. Il est important de laver ces sulfures exclusivement par décantations ; le lavage est du reste promptement terminé, parce que le bismuth brut ne contient ordinairement que très-peu de fer.

Pour doser le fer qui se trouve seul dans les liqueurs acides, on expulse l'hydrogène sulfuré ; on sépare le soufre ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde ; on verse de l'ammoniaque en excès ; on pèse le peroxyde de fer après lavages et calcination.

La détermination du cuivre, du plomb et du bismuth offre plus de difficultés. On dissout les métaux en traitant les sulfures par l'acide chlorhydrique avec un peu d'acide azotique ; on sépare par filtration le soufre qui reste insoluble ; on ajoute de l'acide acétique, de l'acétate de soude, et on sature à peu près complétement les acides par un alcali. On fait chauffer à 60 degrés environ la liqueur qui contient l'acide acétique comme seul acide libre, et on fait arriver un courant rapide de chlore. Le plomb et le bismuth sont bientôt précipités à l'état de peroxydes : le cuivre seul reste dissous.

On lave les peroxydes par décantations ; on les reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau. On obtient ainsi la somme des poids des deux oxydes.

On sépare les oxydes du papier ; on brûle le papier dans une petite capsule de porcelaine ; on réunit les cendres et les oxydes, et on traite par l'acide chlorhydrique un peu concentré ; on fait chauffer assez longtemps pour obtenir une dissolution contenant le protochlorure de plomb et le chlorure de bismuth. On étend d'un peu d'eau ; on ajoute un volume assez grand d'alcool concentré et d'éther ; on bouche la fiole et on laisse en repos pendant deux jours. Le chlorure de plomb se précipite, tandis que le chlorure de bismuth se dissout dans le mélange d'alcool et d'éther. On lave le chlorure de plomb par décantations, en employant pour ces lavages de l'alcool mélangé d'éther.

Lorsqu'on est certain d'avoir dissous la totalité du chlorure de bismuth, on ajoute de l'eau, et on chauffe jusqu'à l'expulsion totale de l'alcool et de l'éther ; on verse de la potasse en excès, et on fait passer du chlore, afin de transformer le chlorure de plomb

Digitized by Google

en bioxyde. Après avoir bien lavé cet oxyde à l'eau bouillante, on le reçoit sur un filtre pesé ; on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau.

On obtient ainsi le bioxyde de plomb, et on calcule par différence le poids du peroxyde de bismuth. De ces deux nombres on déduit la proportion du plomb et celle du bismuth.

Pour obtenir le cuivre, on traite la liqueur acétique par l'acide chlorhydrique ; on fait chauffer tant qu'il se dégage du chlore, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré et on pèse le sulfure de cuivre, Cu^2S, calciné au rouge sombre, à l'abri du contact de l'air.

Ce mode de séparation et de détermination des trois métaux est long et délicat ; il ne donne pas des résultats très-exacts, mais le même reproche peut être adressé à tous les procédés qui ont été proposés jusqu'ici.

Digitized by Google

CHAPITRE XX.

PLOMB. $Pb = 1294,65$.

Le plomb est d'un blanc légèrement bleuâtre; son éclat est très-vif à la coupure fraîche, mais il se ternit promptement à l'air humide. Le plomb est très-mou et l'ongle le raye avec facilité. On peut apprécier assez bien la pureté du plomb d'après la facilité avec laquelle il se laisse rayer par l'ongle; on ne doit cependant considérer cette indication comme à peu près certaine que dans le cas où le métal a été coulé avec les précautions convenables : le métal pur, coulé très-chaud dans un moule froid, est toujours assez dur à la surface.

Le plomb est ductile, malléable, peu tenace; sa densité est de 11,445.

Le plomb entre en fusion à 325 degrés, d'après quelques chimistes, à 334 degrés, suivant d'autres expérimentateurs : les différences dans les points de fusion, déterminés par des expériences diverses, peuvent être expliquées par la difficulté qu'on éprouve à obtenir du plomb rigoureusement pur.

Par refroidissement lent, le plomb donne de petits cristaux, dont la forme se rapproche du tétraèdre.

Au rouge, le plomb donne des vapeurs appréciables, surtout lorsqu'on le chauffe dans un courant de gaz : cette volatilité fait perdre des proportions très-fortes de plomb dans les opérations de la métallurgie, et dans les essais par la voie sèche des minerais de plomb et de toutes les matières plombeuses.

Le plomb s'oxyde lentement au contact de l'eau aérée parfaitement pure; il se produit du protoxyde de plomb hydraté qui se dissout dans l'eau. Dans l'eau pure, tenant de l'acide carbonique en dissolution, il se forme encore de l'oxyde de plomb, mais cet oxyde se combine avec l'acide carbonique et le carbonate de plomb se dépose. Lorsque l'eau n'est pas rigoureusement pure, l'oxyde de plomb ne se forme qu'avec un grande lenteur et ne se dissout pas.

Digitized by Google

Le plomb ne décompose pas l'eau, même à une température très-élevée, ou du moins la décomposition de l'eau n'a lieu qu'avec une lenteur extrême, alors même qu'on fait arriver la vapeur préalablement chauffée sur le métal porté au rouge vif.

Les acides non oxydants n'exercent sur le plomb qu'une action très-faible : l'acide sulfurique concentré l'attaque lentement, à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'acide sulfureux et formation de sulfate de plomb.

Au contact des acides non oxydants, minéraux ou organiques, le plomb s'oxyde assez rapidement à l'air ; les dissolutions alcalines exercent une action analogue.

L'acide azotique et l'eau régale attaquent aisément le plomb. L'acide azotique de force moyenne dissout le métal plus rapidement que l'acide très-concentré.

Par voie sèche, le plomb n'est pas attaqué notablement par les alcalis caustiques et par les carbonates alcalins ; il est oxydé lentement par le nitre.

Plomb et oxygène. Chauffé progressivement au contact de l'air, le plomb commence à s'oxyder un peu au-dessous du rouge sombre : à cette température, il se transforme assez lentement en protoxyde qui reste pulvérulent. Au rouge, l'oxydation du métal est plus rapide, et le produit est encore du protoxyde ; mais ce composé entre en fusion ; il se solidifie par refroidissement plus ou moins brusque en une masse cristalline d'un jaune verdâtre, ou en paillettes nacrées d'un rouge plus ou moins foncé.

Les noms de *massicot*, de *litharge jaune*, de *litharge rouge*, sont donnés aux produits industriels obtenus par oxydation directe, à des températures différentes et dans diverses conditions de refroidissement.

Le massicot et la litharge jaune porphyrisée, chauffés longtemps au contact de l'air, un peu au-dessous du rouge sombre, absorbent de l'oxygène et donnent un autre produit, le *minium*.

Par des procédés plus complexes, on obtient un peroxyde, qui contient deux fois autant d'oxygène que le protoxyde. Ce peroxyde se combine avec plusieurs protoxydes, bases énergiques, notamment avec le protoxyde de plomb ; et on admet que le minium est un composé de bioxyde et de protoxyde de plomb.

D'après cela, le plomb ne forme avec l'oxygène que deux composés bien définis : le protoxyde, PbO, base très-énergique, et le

Digitized by Google

bioxyde, PbO^2, qui se comporte comme acide faible avec les bases fortes.

Le plomb se combine directement avec le soufre; mais il est difficile d'obtenir un composé nettement défini, en faisant agir le soufre sur le métal en fusion. Plomb et soufre.

On ne connaît qu'un seul sulfure ; il répond par sa composition au protoxyde ; il existe en grande abondance dans la nature, et constitue le minerai de plomb le plus ordinaire, la *galène*.

On produit fréquemment ce sulfure dans les opérations analytiques, et presque toujours par voie humide.

Les propriétés du sulfure obtenu par voie humide ne diffèrent pas notablement de celles du sulfure naturel porphyrisé.

Nous aurons donc seulement à présenter quelques observations sur la précipitation du plomb à l'état de sulfure, et à rappeler les propriétés les plus importantes de la galène :

On précipite le plomb à l'état de sulfure en faisant agir sur une dissolution de plomb, soit l'hydrogène sulfuré, soit le sulfhydrate d'ammoniaque [1].

Hydrogène sulfuré. — La précipitation du plomb exige des précautions particulières, un peu variables suivant la nature de l'acide et le degré de concentration.

Lorsque la dissolution proposée est chlorhydrique, un peu fortement acide et concentrée, elle doit être chauffée à une température voisine de 100 degrés, afin que le chlorure de plomb ne s'en sépare pas en cristaux. On fait arriver l'hydrogène sulfuré en courant très-rapide, et on étend peu à peu d'eau froide, à mesure que le réactif est en plus grand excès. Le plomb se précipite complétement à l'état de sulfure noir lorsque la liqueur a été amenée, par l'addition d'eau froide, au point convenable d'acidité, de température et d'extension. Il est très-facile de reconnaître qu'on est arrivé à ce point :

Tant que la liqueur est trop acide, trop concentrée ou trop chaude, l'hydrogène sulfuré ne produit pas de précipité, ou bien il produit un précipité dont la couleur varie du jaune pâle au rouge un peu brunâtre.

Dès qu'une quantité d'eau suffisante a été ajoutée, il se forme tout d'un coup un précipité noir, qui se dépose avec rapidité.

[1] Dans le cas d'une dissolution acide, on doit toujours saturer l'acide libre par l'ammoniaque avant de faire agir le sulfhydrate.

Digitized by Google

On verse alors encore un peu d'eau ; on fait passer l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur en soit saturée ; on laisse la fiole en repos pendant un jour ; on lave le précipité par décantations. On peut le faire passer sur un filtre dès qu'on a enlevé au sulfure la plus grande partie de l'acide dont il est imprégné. Pendant qu'on achève le lavage sur le filtre, au contact de l'air, le sulfure ne s'altère pas sensiblement. Sa composition correspond exactement à la formule PbS ; mais il est presque toujours mélangé avec un peu de soufre libre, provenant de l'action de l'air sur l'hydrogène sulfuré.

Lorsque la dissolution proposée, très-étendue, ne contient qu'un poids très-faible de plomb, on n'arrive que très-difficilement à précipiter le métal à l'état de sulfure ; on est obligé de saturer presque complétement l'acide libre par l'ammoniaque, afin de faire agir l'hydrogène sulfuré sur une liqueur à peine acidulée.

Considérons maintenant une dissolution azotique, un peu étendue, contenant peu d'acide azotique libre : l'hydrogène sulfuré, conduit en courant rapide dans la liqueur, produit de suite un précipité noir ; la sulfuration du plomb est complète dès que le réactif est en excès un peu grand.

Le sulfure doit être lavé par décantations, et sur le filtre, avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré ; les lavages doivent être prolongés jusqu'à ce qu'on ait enlevé au sulfure la totalité de l'acide dont il est imprégné.

Si on néglige ces précautions, si, par exemple, on achève à l'eau pure le lavage du sulfure contenant encore un peu d'acide azotique, l'acide agit sur le sulfure et forme de l'azotate de plomb soluble ; cette action ne peut être empêchée que par la présence de l'hydrogène sulfuré en excès jusqu'à la fin du lavage. Le sulfure une fois bien lavé ne s'altère plus à l'air.

Le précipité ainsi obtenu est toujours mélangé d'une quantité très-notable de soufre libre, provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'acide azotique et par l'oxygène de l'air.

La précipitation du plomb par l'hydrogène sulfuré dans une dissolution régale demande encore plus de précautions : il faut que la liqueur contienne peu d'acide azotique libre ; qu'elle soit très-étendue d'eau, et que l'hydrogène sulfuré soit employé en

Digitized by Google

très-grand excès ; il faut, de plus, laver le sulfure avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré. Le sulfure précipité est toujours mélangé d'une assez forte proportion de soufre, même lorsque la liqueur renferme très-peu d'acide azotique.

On cherche ordinairement à se dispenser de l'obligation de laver le précipité avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, et on fait agir le réactif sur une dissolution chlorhydrique ne renfermant pas du tout d'acide azotique.

Dans une liqueur acétique, l'hydrogène sulfuré précipite rapidement et complétement le plomb à l'état de sulfure ; le précipité se rassemble promptement lorsque la liqueur est suffisamment étendue ; on peut le laver avec de l'eau pure, par décantations et sur un filtre. Le précipité est encore mélangé d'un peu de soufre libre provenant de l'action de l'air sur l'hydrogène sulfuré.

Sulfhydrate. — Quel que soit l'acide dans lequel l'oxyde de plomb est dissous, on obtient la précipitation complète du métal à l'état de sulfure, en saturant l'acide par l'ammoniaque, et en ajoutant du sulfhydrate en faible excès. Le sulfure est noir ; il se rassemble assez rapidement ; il est tout à fait insoluble dans un excès de sulfhydrate. On peut le laver sans précautions spéciales par décantations ou sur un filtre ; il ne s'altère pas au contact de l'air. Le sulfure n'est pas mélangé de soufre libre ; sa composition répond très-exactement à la formule P*b*S lorsqu'il a été lavé avec les soins convenables.

Le précipité donné par le sulfhydrate n'est pas gélatineux ; cependant, il retient avec une force assez grande les sels ammoniacaux (et généralement tous les sels solubles) dont il est imprégné ; on ne parvient à les lui enlever qu'en multipliant les lavages par décantations. On doit employer pour ces lavages, d'abord de l'eau chargée de sulfhydrate, et ensuite de l'eau pure.

Propriétés. — Le sulfure de plomb est d'un gris légèrement bleuâtre ; il a l'éclat métallique ; cet éclat ne se ternit pas à l'air ; sa poussière est d'un gris très-foncé ; sa densité est de 7,585. Il entre en fusion au rouge sombre. On admet généralement que le sulfure de plomb chauffé au rouge vif est décomposé assez rapidement en un persulfure volatil et en un sous-sulfure fusible et beaucoup moins volatil. Les vapeurs donnent par refroidissement des cristaux très-nets de protosulfure P*b*S ; la composition du sous-sulfure paraît se rapporter à

Digitized by Google

la formule Pb^2S. Il est difficile de préciser dans quelles limites la chaleur seule peut produire cette décomposition.

On est obligé d'opérer dans un creuset brasqué, car la galène en fusion traverse les creusets de terre ; le charbon de la brasque peut contribuer beaucoup à la formation du sous-sulfure relativement fixe. Quoi qu'il en soit, la perte de plomb qui a lieu quand on chauffe fortement et longtemps la galène au creuset brasqué, augmente avec la durée de la calcination et avec l'élévation de la température. En deux heures de temps, dans un four à essais de fer, la perte est d'environ 75 pour 100.

Le sulfure de plomb est insoluble dans l'eau, et n'est pas altéré sensiblement par l'air en dissolution dans l'eau. Soumis à l'action de la vapeur d'eau, un peu au-dessous du rouge sombre, le sulfure de plomb est lentement décomposé ; il se forme du protoxyde de plomb et de l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de plomb, chauffé progressivement dans un courant d'air, commence à s'oxyder au-dessous du rouge sombre ; il y a dégagement d'acide sulfureux, formation d'oxyde et de sulfate de plomb. L'oxydation est complète lorsque le grillage est conduit à une température suffisamment basse ; la proportion du sulfate de plomb formé, dépend en grande partie de l'excès d'air qui est mis en contact avec le sulfure.

Lorsque la température est élevée au-dessus du rouge sombre avant que l'oxydation soit terminée, les matières entrent en fusion pâteuse, et l'oxydation ne fait plus de progrès rapides. Les matières fondues contiennent, à l'état de mélange, du sulfure, du sulfate et de l'oxyde de plomb ; elles sont désignées en métallurgie sous le nom d'*oxysulfures*.

L'acide chlorhydrique et presque tous les acides non oxydants, étendus d'eau, sont à peu près sans action sur le sulfure de plomb ; l'acide chlorhydrique concentré le décompose assez rapidement, à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, et formation de chlorure de plomb.

L'acide azotique concentré exerce une action oxydante très-énergique sur le sulfure, et le transforme en grande partie en sulfate de plomb ; il ne se sépare que très-peu de soufre libre. Lorsqu'on fait agir l'acide à une température voisine de 100 degrés, on ne parvient pas à éviter des projections assez fortes.

L'acide azotique très-étendu attaque encore assez rapidement

Digitized by Google

le sulfure de plomb, en produisant de l'azotate et très-peu de sulfate de plomb ; presque tout le soufre se sépare à l'état libre. On peut dissoudre tout le plomb à l'état d'azotate en faisant agir sur le sulfure l'acide azotique très-étendu et froid, par exemple, en mettant le sulfure dans un volume d'eau un peu grand, et en versant de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique.

L'eau régale attaque le sulfure de plomb aussi énergiquement que l'acide azotique ; on ne parvient à faire passer tout le soufre à l'état d'acide sulfurique qu'en faisant agir l'eau régale concentrée et bouillante, et alors on n'évite pas les projections.

Le sulfure de plomb n'est pas attaqué par les dissolutions de potasse et de soude, et par les dissolutions des carbonates alcalins. Lorsqu'on fait arriver un courant de chlore dans une liqueur alcaline, dans laquelle on tient en suspension du sulfure de plomb porphyrisé, le sulfure est attaqué avec une assez grande rapidité. Le soufre est bientôt entièrement dissous à l'état d'acide sulfurique ; le plomb passe successivement à l'état de protoxyde et à l'état de peroxyde ; ces deux oxydes sont solubles dans la liqueur alcaline ; lorsqu'on fait agir le chlore jusqu'à saturation de l'alcali, tout le plomb se précipite à l'état de peroxyde.

Le sulfure de plomb se combine par voie sèche avec presque tous les sulfures métalliques ; les composés sont généralement très-fusibles ; ceux qui sont formés par les sulfures alcalins sont décomposés par l'eau, qui laisse le sulfure de plomb nettement insoluble. Le sulfure de zinc est celui de tous les sulfures métalliques qui paraît avoir le moins de tendance à se combiner avec le sulfure de plomb.

Plusieurs métaux et oxydes, divers sels, notamment des carbonates et des sulfates, décomposent le sulfure de plomb à l'aide de la chaleur ; nous signalerons quelques-unes des réactions les plus importantes.

Métaux. — Le fer, le zinc, le cuivre, l'étain et même l'antimoine, enlèvent le soufre au plomb au-dessus du rouge sombre.

Dans les essais par la voie sèche et dans la métallurgie, on utilise l'action du fer métallique : c'est la seule qu'il nous importe d'examiner.

L'action désulfurante du fer est rapide et complète lorsqu'on a pu faire un mélange à peu près intime du sulfure de plomb

Digitized by Google

avec le fer, par exemple, lorsqu'on fait agir le fer réduit en limaille très-fine et en excès un peu grand.

Le mélange, chauffé rapidement au rouge dans un creuset de terre, donne en quelques minutes du plomb métallique retenant une partie du fer en excès, et une scorie bien fondue, composée principalement de sulfure de fer, contenant à peine 1 pour 100 de sulfure de plomb.

Lorsque, au contraire, on fait agir des lames ou des barreaux de fer sur le sulfure de plomb en fusion, le plomb se sépare lentement à l'état métallique; il se forme une scorie de sulfures de plomb et de fer combinés, sur laquelle le fer métallique agit avec une lenteur extrême; il faut faire chauffer pendant longtemps pour arriver à une scorie qui ne retienne plus que 5 ou 6 pour 100 de plomb.

Oxyde et carbonate de plomb. — Lorsqu'on chauffe progressivement jusqu'au rouge un mélange intime de sulfure et d'oxyde, ou bien de sulfure et de carbonate; il se dégage de l'acide sulfureux seul, ou bien de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, et une quantité correspondante de plomb se sépare à l'état métallique.

Tout le soufre est expulsé lorsque l'oxyde de plomb est dans la proportion de $2PbO$ pour PbS, ou bien en proportion plus forte. La réaction n'est pas complète, il se produit de l'*oxysulfure* lorsque les matières sont chauffées trop rapidement jusqu'à fusion. Au laboratoire et dans un creuset, il est facile d'obtenir le mélange intime des matières et de conduire le feu avec la lenteur convenable. Dans les fours à réverbère employés en métallurgie, le mélange du sulfure et de l'oxyde est irrégulier, on évite difficilement la formation d'une quantité notable d'oxy-sulfure.

Oxyde de fer. Oxyde de manganèse. — Les oxydes de fer et de manganèse, et plusieurs autres oxydes métalliques, agissent également comme oxydants du soufre. Ainsi, lorsqu'on fait chauffer au rouge le sulfure de plomb mélangé avec une proportion convenable de peroxyde de fer, tout le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, tout le plomb passe à l'état métallique, le peroxyde de fer est amené à un degré inférieur d'oxydation. Avec le peroxyde de manganèse on obtient de l'acide sulfureux, du plomb métallique et un oxyde de manganèse inférieur au bioxyde.

Lorsqu'on fait agir d'autres oxydes, par exemple les oxydes

Digitized by Google

de cuivre, les produits sont plus complexes, une partie seulement du soufre passe à l'état d'acide sulfureux.

Sulfate de plomb. — Le sulfure et le sulfate de plomb, intimement mélangés, chauffés progressivement au rouge, se décomposent mutuellement; il se dégage de l'acide sulfureux, et on obtient comme produit fixe du plomb métallique, ou bien de l'oxyde de plomb, ou bien encore un mélange d'oxyde et de sulfate.

La netteté des réactions dépend de l'intimité du mélange, du mode d'élévation de la température; la nature du produit fixe dépend principalement de la quantité relative des deux composés. Ainsi, lorsqu'on fait agir les poids de sulfure et de sulfate que représentent les formules PbS, SO^2PbO, tout le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, tout le plomb est amené à l'état métallique. Lorsque la proportion du sulfate est trois fois plus forte, on obtient de l'acide sulfureux et de l'oxyde de plomb.

Ces réactions sont utilisées en métallurgie; mais on ne parvient que difficilement à leur donner une grande netteté; on n'arrive pas, dans un réverbère, par grillage de la galène, à mettre en présence le sulfure et le sulfate dans des proportions définies, à les mélanger intimement, ni même à élever la température avec la lenteur et au degré convenables; on obtient toujours des *crasses* imparfaitement fondues, qui renferment encore du sulfure et du sulfate de plomb.

Alcalis. — *Carbonates alcalins.* — Les alcalis et leurs carbonates agissent énergiquement sur le sulfure de plomb au-dessus du rouge sombre; nous prendrons pour exemple l'action du carbonate de soude, et nous admettrons que ce réactif est employé en grand excès, comme cela est ordinairement le cas dans les essais par la voie sèche.

Le mélange intime de sulfure de plomb et de carbonate de soude est chauffé au rouge dans un creuset de terre, jusqu'à ce que les matières soient en fusion tranquille. Il y a dégagement d'acide carbonique pendant la fusion; il reste dans le creuset du plomb métallique, et une scorie qui contient: le carbonate de soude en excès; du sulfate de soude; du sulfure de plomb et du sulfure de sodium. Lorsqu'on opère à l'abri du contact de l'air, on obtient à l'état métallique de 50 à 55 pour 100 du plomb contenu dans le sulfure.

Digitized by Google

D'après cela il est facile de comprendre les réactions qui ont lieu. Une partie de l'alcali agit sur une portion du sulfure métallique, en produisant du sulfate de soude, du sulfure de sodium, et du plomb métallique : le sulfure alcalin, en se combinant avec le reste du sulfure de plomb le préserve de l'action de l'alcali. Les quantités qui réagissent étant représentées par les signes 4 P*b*S, 4 CO^2N*a*O, on obtient : 4 CO^2 qui se dégagent ; 4 P*b*, qui se réunissent en culot ; SO^3N*a*O et 3N*a*S, qui forment la scorie. Il est probable que les 3 N*a*S retiennent en combinaison 3 P*b*S ; c'est du moins ce qui paraît résulter de la proportion du plomb qu'on obtient à l'état métallique.

En employant le carbonate alcalin en très-grand excès, et en prolongeant la fusion, on arrive à une scorie contenant relativement moins de sulfure de plomb, le culot métallique n'est cependant pas beaucoup plus fort.

Ces faits s'expliquent aisément : l'excès du carbonate alcalin agit lentement sur le sulfure de plomb combiné avec le sulfure alcalin ; mais, l'opération durant plus longtemps, on perd une fraction plus grande du métal par volatilisation.

L'addition d'un peu de nitre au mélange de carbonate alcalin et de sulfure de plomb permet d'obtenir un culot plus fort, et une scorie renfermant moins de sulfure de plomb. L'action du nitre sur le sulfure de plomb précède certainement celle du carbonate de soude, surtout lorsqu'on élève lentement la température jusqu'à la fusion des matières ; elle produit une certaine quantité de sulfate alcalin et d'oxyde de plomb. L'oxyde métallique est ensuite décomposé par le sulfure alcalin, résultant de l'action du carbonate de soude, ce qui met en liberté une quantité correspondante de sulfure de plomb, sur lequel l'action du carbonate alcalin peut encore s'exercer.

Lorsque les matières sont chauffées un peu rapidement à fusion, toutes les actions se superposent, c'est-à-dire que le nitre agit en partie sur la galène, en partie sur le sulfure alcalin ; mais le résultat final est le même : l'addition du nitre diminue la quantité de sulfure de plomb qui reste dans la scorie, et augmente la proportion du plomb métallique.

Lorsque le nitre est employé en poids convenable, la scorie ne contient plus de sulfures, tout le plomb se trouve dans le culot : si le nitre est en excès, la scorie retient de l'oxyde de plomb.

Digitized by Google

L'air atmosphérique peut produire le même effet que l'addition de nitre ; son action est nécessairement très-variable suivant les conditions dans lesquelles on fait les expériences ; nous ne l'étudierons que dans un seul cas :

Après avoir intimement mélangé le sulfure de plomb avec un faible excès de carbonate de soude (de deux à trois parties), on chauffe lentement le mélange jusqu'à fusion tranquille, dans un creuset de terre ; on maintient les matières en pleine fusion pendant quelques minutes, en découvrant le creuset, et en disposant le feu de telle manière que l'air arrive aisément en contact avec les matières. Ainsi que nous l'avons dit précédemment, il se forme pendant la première partie de l'opération du plomb métallique, et une scorie contenant du plomb à l'état de sulfure double de plomb et de sodium ; dès que l'air est en contact avec la scorie, le sulfure alcalin est progressivement et rapidement transformé en sulfate, ce qui permet au carbonate alcalin d'agir sur la portion correspondante du sulfure de plomb. Si donc, le contact de l'air est suffisamment prolongé la scorie ne peut plus contenir de sulfures : la majeure partie du plomb se trouve à l'état métallique dans le culot.

Nous devons faire deux observations :

1° En prolongeant la fusion, on perd une partie du plomb par volatilisation ;

2° L'action oxydante de l'air ne se porte pas exclusivement sur le sulfure alcalin, surtout vers la fin de l'opération, lorsque la scorie ne renferme plus que très-peu de sulfure de sodium : il se forme un peu d'oxyde de plomb, qui reste dans la scorie.

Pour ces deux motifs, on ne parvient pas à obtenir dans le culot la totalité du plomb contenu dans le sulfure mis en expérience.

Dans les essais par voie sèche on emploie fréquemment le *flux noir*, ou bien des mélanges de carbonate de soude et de charbon, de carbonate de soude et de crème de tartre, etc... On obtient la majeure partie du plomb à l'état métallique : la scorie ne contient pas de sulfate alcalin ; elle renferme une forte proportion de sulfure de sodium, et un peu de sulfure de plomb. On comprend aisément l'absence du sulfate alcalin dans la scorie, car ce composé ne peut pas se former en présence des réductifs énergiques ; mais il est plus difficile d'expliquer la décomposition

Digitized by Google

presque complète du sulfure métallique. On est obligé d'admettre que le mélange de carbonate de soude, de charbon, ou de crème de tartre, produit le même effet que le métal alcalin isolé ; que le charbon absorbe seul l'oxygène, et que le métal alcalin enlève presqu'entièrement le soufre au plomb, en produisant du sulfure de sodium.

Lorsqu'on fait agir le fer métallique en même temps que le carbonate de soude, on obtient en culot une proportion de plomb bien supérieure à celle que donne le carbonate de soude seul. Le fer enlève le soufre à une partie du sulfure de plomb, et la scorie contient des sulfures de sodium, de fer et de plomb. On obtient une scorie très-pauvre en faisant agir le fer en limaille très-fine, mélangée avec le carbonate alcalin et avec le sulfure de plomb. La scorie est plus riche en plomb lorsqu'on fait agir le fer en lames ou en barreaux.

Dans le premier cas, le fer et le carbonate alcalin agissent à peu près séparément, jusqu'à ce que les matières commencent à entrer en fusion : à ce moment la scorie contient du fer métallique en suspension, qui décompose assez rapidement le sulfure de plomb combiné avec le sulfure de sodium. Si le fer est en quantité suffisante, le sulfure de plomb est entièrement décomposé : si le fer est en excès, le plomb métallique est ferreux.

Dans le second cas, le carbonate alcalin agit d'abord à peu près seul, l'action du fer ne s'exerce que sur le sulfure de plomb combiné avec le sulfure alcalin ; cette action est lente, le sulfure de plomb n'est décomposé à peu près en totalité que si on prolonge beaucoup la fusion, et alors il y a perte très-notable de plomb par volatilisation.

Le sulfure de plomb, PbS, contient :

Plomb	86,57
Soufre	13,43
	100,00

Sous-sulfure. — On obtient un sous-sulfure de composition assez bien définie, en chauffant très-fortement le protosulfure au creuset brasqué ; on peut produire le même composé en chauffant dans un creuset de terre de la galène et du plomb métallique. Dans les deux modes de préparation, le sous-sulfure se prend, par

Digitized by Google

refroidissement lent, en une masse cristalline, dont la composition se rapporte presque exactement à la formule Pb^2S.

Le sous-sulfure est beaucoup moins volatil que le protosulfure ; ses propriétés chimiques présentent beaucoup d'analogie avec celles du composé que nous venons d'examiner. Toutes les réactions qui ont lieu quand on traite le sous-sulfure par les acides, par les agents alcalins, par les oxydes métalliques, etc., tendent à faire considérer le sous-sulfure comme une combinaison peu stable du plomb avec le protosulfure, ou même comme une dissolution par voie sèche du métal dans le sulfure.

Le sous-sulfure Pb^2S contient :

Plomb	92,80
Soufre	7,20
	100,00

Plomb et sélénium.

Le plomb et le sélénium se combinent directement à l'aide de la chaleur. On trouve dans la nature un séléniure dont la composition se rapporte à la formule $PbSe$. Sa texture est cristalline ; il a la couleur et presque l'éclat de la galène. Il est fusible au rouge, un peu volatil. Il est partiellement décomposé lorsqu'on le chauffe très-fortement au creuset brasqué : il reste dans le creuset un séléniure, dont on peut représenter approximativement la composition par la formule Pb^2Se. On obtient le même composé en fondant au creuset de terre du plomb métallique et du séléniure de plomb dans des proportions convenables.

Le séléniure de plomb, chauffé au contact de l'air, commence à s'oxyder au rouge sombre : la plus grande partie du sélénium se volatilise à l'état d'acide sélénieux ; le produit fixe du grillage est un mélange d'oxyde, de sélénite et de séléniate de plomb.

Les acides non oxydants, minéraux ou organiques, un peu étendus, sont à peu près sans action sur le séléniure. L'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque que très-lentement, à l'aide de la chaleur, avec formation de chlorure de plomb et dégagement d'hydrogène sélénié.

Les acides oxydants dissolvent assez facilement le plomb et le sélénium, au moins lorsqu'ils sont un peu concentrés : l'acide azotique très-étendu, et froid, agit lentement sur le séléniure, et dissout à la fois le métal et le métalloïde : on n'observe pas ordinairement de séparation du sélénium libre, tandis qu'en opérant

Digitized by Google

sur le sulfure de plomb on ne parvient que très-difficilement à produire l'oxydation totale du soufre.

Le séléniure de plomb se combine aisément, par voie sèche, avec les séléniures alcalins et avec presque tous les séléniures métalliques : les séléniures doubles formés par les séléniures alcalins sont décomposés par l'eau, qui laisse insoluble le séléniure de plomb.

Les alcalis, les carbonates alcalins, les peroxydes de fer et de manganèse, exercent par voie sèche, sur le séléniure de plomb, des actions analogues à celles que nous avons signalées pour le sulfure de plomb. Dans ces réactions, le sélénium passe à l'état de séléniure alcalin, de sélénite de potasse, de soude, d'oxyde de fer ou d'oxyde de manganèse.

Le séléniure et l'oxyde de plomb ne réagissent pas l'un sur l'autre, comme le sulfure et l'oxyde : chauffés lentement ou rapidement jusqu'au rouge, ils entrent en fusion, sans qu'il se sépare du plomb métallique : la matière fondue est parfaitement homogène ; elle attaque les creusets de terre aussi rapidement que la litharge.

Lorsque, après avoir porphyrisé cette matière, on l'attaque par un acide non oxydant un peu énergique, l'oxyde de plomb se dissout seul ; la partie insoluble est le séléniure de plomb à peu près pur.

Le séléniure de plomb contient :

Plomb	72,26
Sélénium	27,74
	100,00

Plomb et phosphore.

Le plomb a très-peu d'affinité pour le phosphore : on peut obtenir la combinaison directe des deux corps ; mais lorsqu'on chauffe ces composés jusqu'au rouge très-vif, tout le phosphore est mis en liberté ; il se volatilise en même temps qu'une portion très-notable du plomb : le plomb, qui reste fixe après la calcination, ne retient pas de phosphore.

Plomb et arsenic.

Le plomb et l'arsenic se combinent très-facilement à l'aide de la chaleur : l'arsenic se dissout en proportion considérable dans le plomb en fusion. On n'a obtenu qu'une seule combinaison définie, l'arséniure Pb^2As ; il est très-fusible, indécomposable

Digitized by Google

par la chaleur, inattaquable par les acides non oxydants. L'acide azotique et l'eau régale oxydent en même temps le plomb et l'arsenic.

Cet arséniure est un peu plus dur que le plomb pur. Les composés qui renferment une proportion plus grande d'arsenic sont un peu aigres; plusieurs d'entre eux prennent une texture cristalline par refroidissement lent. Chauffés au rouge vif, à l'abri du contact de l'air, les arséniures sont ramenés à la composition que représente la formule Pb^3As : l'arsenic qui se volatilise entraîne une quantité très-notable de plomb.

Le fer décompose complétement les arséniures de plomb; le zinc et plusieurs autres métaux agissent très-probablement comme le fer, mais il n'est pas aussi facile de constater leur action.

On connaît deux chlorures de plomb, le *chlorure* $PbCl$ et le *bichlorure* $PbCl^2$: ce dernier est peu stable, et on ne le produit que rarement dans les analyses. Plomb et chlore.

Chlorure. — Le chlorure de plomb est blanc, très-fusible : il acquiert une grande fluidité un peu au-dessus du rouge sombre ; le chlorure fondu se prend par refroidissement lent en une masse cristalline, blanche, présentant à la cassure un éclat nacré. Il est volatil, mais difficilement distillable : au rouge vif il donne déjà des vapeurs blanches abondantes.

Il est facilement et complétement décomposé, par voie sèche, par les alcalis caustiques et par les carbonates alcalins. Il forme des composés très-fusibles avec l'oxyde de plomb, avec le sulfure de plomb, et avec plusieurs sels, tels que l'arséniate, le phosphate et le sulfate de plomb.

Le chlorure de plomb fondu et pulvérisé, mis en présence de l'eau, se dissout lentement, en très-faible proportion dans l'eau froide, en proportion plus forte dans l'eau bouillante : il est presque rigoureusement insoluble dans l'alcool.

Dans les opérations analytiques on obtient souvent le chlorure de plomb en dissolution dans l'acide chlorhydrique ou dans l'eau régale. Les dissolutions chaudes laissent déposer par refroidissement la plus grande partie du chlorure de plomb, sous forme d'aiguilles blanches, un peu nacrées ; ces cristaux se redissolvent lentement lorsqu'on fait chauffer les liqueurs à l'ébullition. On admet qu'il faut 33 parties d'eau bouillante pour dissoudre 1 partie du chlorure de plomb. Les acides chlorhydrique et azo-

Digitized by Google

tique augmentent un peu la solubilité. A froid, le chlorure de plomb est très-peu soluble soit dans l'eau pure, soit dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique.

La cristallisation du chlorure de plomb par refroidissement des liqueurs est très-gênante dans un grand nombre d'opérations, par exemple, lorsqu'il s'agit de précipiter le plomb à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré ; ce réactif ne transforme pas en sulfure les aiguilles cristallines : les cristaux noircissent seulement à la surface. On augmente la solubilité du chlorure de plomb en ajoutant à la liqueur, neutre ou acide, du sel ammoniac, du chlorure de potassium ou du chlorure de sodium.

Le sel ammoniac agit bien moins que les deux autres chlorures, et n'empêche pas aussi bien la formation des cristaux par refroidissement ; mais il n'est pas toujours possible d'introduire des sels alcalins dans les analyses, en raison des difficultés qu'on éprouve dans les lavages pour enlever complétement les sels alcalins aux précipités.

Lorsqu'on évapore très-lentement à sec une dissolution acide de chlorure de plomb, le chlorure n'est pas notablement entraîné par les vapeurs d'eau et d'acide ; le résidu de l'évaporation à siccité contient le chlorure de plomb non altéré. Le chlorure ne se décompose pas lorsqu'on chauffe progressivement le résidu jusqu'à fusion, même au contact de l'air. Le résidu de l'évaporation à sec, séché à 100 degrés, est insoluble dans l'alcool : il se dissout très-lentement dans l'eau froide, et même dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

Par addition d'un volume considérable d'alcool à une dissolution chlorhydrique un peu concentrée de chlorure de plomb, on détermine la formation d'un précipité blanc, qui se rassemble avec lenteur. La précipitation du chlorure de plomb n'est pas complète. On ne peut utiliser l'insolubilité du chlorure dans l'alcool qu'en évaporant à sec la liqueur chlorhydrique, et en traitant par l'alcool le résidu desséché à 100 degrés.

Le chlorure de plomb contient :

Plomb	74,49
Chlore	25,51
	100,00

Bichlorure. — On obtient le bichlorure de plomb en dissolu-

Digitized by Google

tion, en traitant par l'acide chlorhydrique étendu et froid le bioxyde de plomb encore humide, et préparé à une température peu élevée, entre 40 et 50 degrés. La dissolution est colorée en jaune : elle est très-stable à froid ; elle laisse déposer le bioxyde hydraté lorsqu'on la traite par l'ammoniaque en faible excès. La dissolution se décolore en laissant dégager du chlore lorsqu'on la concentre par évaporation, ou bien lorsqu'on la fait chauffer à l'ébullition : elle ne renferme plus alors que le chlorure de plomb *PbCl*. Le bioxyde ne donne que du protochlorure de plomb (avec dégagement d'oxygène) lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

Le bichlorure est très-soluble dans l'eau ; mais cette propriété ne peut pas être utilisée dans les analyses, en raison de l'instabilité du bichlorure.

On ne connaît qu'un seul composé du plomb et du brome, le bromure *PbBr*. Il est jaune, fusible, notablement volatil ; lorsqu'il est refroidi lentement après avoir été fondu, il se prend en une masse cristalline d'un très-beau jaune. **Plomb et brome.**

Il est moins soluble dans l'eau que le chlorure : une dissolution concentrée, faite à la température de l'ébullition, laisse déposer par refroidissement de petits cristaux blancs ; ces cristaux, chauffés progressivement jusqu'à fusion, prennent la couleur jaune un peu au-dessus de 100 degrés.

Le bromure cristallisé est attaqué très-facilement par l'acide azotique et par l'acide sulfurique. Le bromure fondu n'est pas décomposé par l'acide azotique étendu, mais il ne résiste pas à l'acide sulfurique. Le bromure de plomb se dissout en assez forte proportion dans les bromures alcalins ; il est presque insoluble dans l'alcool.

Le plomb ne se combine avec l'iode que dans une seule proportion. L'iodure *PbIo* est d'un beau jaune ; il est fusible et peu volatil ; il est presque insoluble dans l'eau froide, mais il se dissout dans l'eau bouillante : la dissolution laisse déposer par refroidissement des écailles nacrées d'un très-beau jaune. **Plomb et iode.**

Il se dissout assez bien dans les dissolutions chaudes et concentrées des iodures alcalins ; les liqueurs laissent déposer, en se refroidissant, des cristaux jaunes qui contiennent l'iodure de plomb combiné avec les iodures alcalins. Cependant, lorsqu'on dissout l'iodure de plomb dans une liqueur chauffée à 100 de-

Digitized by Google

grés, contenant une faible proportion d'iodure de potassium, les cristaux qui se forment par refroidissement sont des écailles d'iodure de plomb ; ils ne renferment pas d'iodure alcalin. Les acides azotique et sulfurique décomposent aisément l'iodure de plomb.

Alliages. Le plomb a très-peu d'affinité pour le fer, pour le cobalt, pour le nickel et pour le cuivre ; il se combine aisément avec tous les autres métaux. Plusieurs alliages sont employés dans l'industrie et dans les arts.

Le plomb a de l'affinité pour le potassium et pour le sodium : on obtient des alliages contenant des proportions assez fortes de métaux alcalins en chauffant fortement au creuset brasqué des mélanges intimes de litharge et de flux noir, de litharge et de crême de tartre. Dans les conditions ordinaires des essais par la voie sèche, on peut négliger les proportions très-faibles de métaux alcalins qui se trouvent alliés au plomb dans les culots.

§ 1. — Combinaisons du plomb avec l'oxygène.

Le plomb ne forme que deux oxydes bien distincts : le *protoxyde* PbO et le *bioxyde* PbO^2.

On obtient dans l'industrie des produits qui peuvent être nommés *oxydes intermédiaires*, par calcination à température modérée, et dans une atmosphère oxydante, du massicot et de la céruse réduits en poudre impalpable. La composition du *minium* est très-variable, et il est à peu près impossible de démontrer s'il y a combinaison véritable ou seulement mélange du protoxyde avec le bioxyde.

Les oxydes du plomb sont aisément réduits par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, par le charbon[1], par les matières

[1] La réductibilité de l'oxyde de plomb présente des particularités remarquables. Lorsqu'on fait agir des gaz réductifs ou bien du charbon sur la litharge pure, on n'obtient pas aisément le plomb à l'état métallique. Citons deux exemples :

1° on fait chauffer de la litharge pulvérisée dans une nacelle en porcelaine, placée dans un tube de porcelaine, dans lequel on fait arriver un courant rapide d'hydrogène : soit qu'on maintienne le tube au rouge sombre, soit qu'on élève la température jusqu'au rouge, on n'obtient dans la nacelle qu'une matière grise, agglomérée, mais non fondue ; à sa surface se trouvent quelques grenailles dont l'aspect est celui du plomb métallique.

Digitized by Google

organiques, par plusieurs métaux, etc..., tant par voie sèche que par voie humide.

PROTOXYDE DE PLOMB, PbO.

Le protoxyde de plomb anhydre et non fondu (*massicot*), est pulvérulent, d'un jaune pâle; il entre en fusion au rouge, et acquiert une grande fluidité; il traverse rapidement les vases poreux, tels que les coupelles faites en os calcinés; il attaque rapidement les creusets de terre et les vases de porcelaine, en formant des silicates basiques très-fusibles.

Lorsqu'on laisse refroidir lentement l'oxyde de plomb fondu dans un creuset, il se solidifie en une masse à texture cristalline dont la surface est parfaitement unie et brillante, et dont la couleur est un peu variable, du jaune verdâtre au jaune orange.

Dans les usines dans lesquelles on produit de grandes quantités de litharge par coupellation, le mode de refroidissement exerce une grande influence sur la texture et sur la nature du produit.

Lorsqu'on fait couler la litharge en plaques assez minces, la solidification se fait en peu de temps, de la surface vers le centre; on voit souvent la croûte solide, formée d'abord à la surface, se briser et donner passage à de la litharge encore en fusion et à des gaz qui s'échappent en produisant des projections; la nature de ces gaz n'a pas été bien déterminée; on sait seulement qu'ils contiennent beaucoup d'oxygène. La litharge en fusion a donc la même propriété que l'argent, de dissoudre de l'oxygène, et de le laisser se dégager par refroidissement.

Lorsqu'on prend les dispositions convenables pour que la litharge, à la sortie du four de coupelle, reste en masses un

La matière grise, porphyrisée, traitée par l'acide chlorhydrique faible, donne de l'hydrogène et du chlorure de plomb.

2° On répète la même expérience en mélangeant préalablement la litharge avec 25 pour 100 de charbon de bois. Le produit obtenu sous l'influence des deux agents réducteurs, est une matière presque noire, pulvérulente, n'ayant qu'un très-faible éclat: fondue au creuset avec deux parties de carbonate de soude, et à l'abri du contact de l'air, cette matière donne une scorie contenant de l'oxyde de plomb, et un culot de plomb métallique contenant un peu de litharge en mélange irrégulier.

L'oxyde de plomb engagé dans des combinaisons diverses, ou bien mélangé avec les carbonates alcalins, chauffé en présence du charbon ou des gaz réducteurs, est, au contraire, réduit avec une grande facilité. Il y a donc un vaste champ de recherches ouvert aux chimistes qui s'occupent des propriétés générales des corps inorganiques. Les limites de notre Traité de docimasie ne nous permettent pas de décrire toutes les expériences que nous avons faites sur ce sujet.

Digitized by Google

peu épaisses à l'état pâteux, et pour que le refroidissement se fasse ensuite avec une grande lenteur, on observe un foisonnement considérable ; la litharge s'exfolie d'elle-même, et se divise en paillettes nacrées dont la couleur varie du rouge au brun clair.

On désigne sous les noms de *litharges jaunes* et *litharges rouges* les deux qualités obtenues dans ces conditions différentes de refroidissement. On n'a pas encore démontré la présence du bioxyde de plomb dans les litharges rouges.

Le protoxyde de plomb est un peu soluble dans l'eau parfaitement pure ; il ne se dissout pas sensiblement dans l'eau contenant des sels en dissolution.

Il se combine aisément, par voie sèche, avec les alcalis, avec les terres alcalines, avec un grand nombre d'oxydes métalliques. Les composés sont presque tous très-fusibles.

L'oxyde de plomb, réduit en poudre impalpable, se dissout lentement dans les dissolutions de potasse et de soude : d'après des expériences déjà fort anciennes, il faut 13 parties de soude, et seulement 9 parties de potasse, pour dissoudre 1 partie d'oxyde de plomb ; les dissolutions donnent, par évaporation lente, des cristaux qui contiennent des combinaisons définies de l'oxyde de plomb avec les alcalis. Lorsqu'on laisse les dissolutions en concontact avec l'air assez longtemps pour que l'acide carbonique, lentement absorbé, sature entièrement les alcalis, l'oxyde de plomb se dépose à l'état anhydre, sous forme de petits cristaux blancs un peu transparents.

L'oxyde de plomb non fondu et porphyrisé se dissout avec assez de facilité dans presque tous les acides ; il peut même se combiner avec l'acide carbonique à l'aide d'une douce chaleur. La litharge en paillettes est au contraire difficilement attaquée par les acides : on ne parvient à la dissoudre entièrement dans l'acide azotique, et même dans l'acide chlorhydrique, qu'en faisant agir ces acides en assez grand excès, à une température voisine de 100 degrés.

L'oxyde de plomb forme avec l'eau un hydrate PbO,HO. L'hydrate est blanc, un peu gélatineux, notablement soluble dans l'eau pure, très-soluble dans les dissolutions alcalines et dans presque tous les acides. Il attire l'acide carbonique de l'air à la température ordinaire. Il perd entièrement son eau par calcination, à une température inférieure au rouge.

Digitized by Google

L'oxyde anhydre contient :

Plomb	92,83
Oxygène	7,17
	100,00

L'hydrate PbO,HO renferme :

Oxyde de plomb	92,54
Eau	7,46
	100,00

SELS FORMÉS PAR L'OXYDE DE PLOMB.

L'oxyde de plomb se comporte avec les acides comme une base très-énergique ; plusieurs de ses combinaisons salines présentent des analogies avec les sels formés par les terres alcalines. L'oxyde de plomb expulse aisément l'ammoniaque des sels ammoniacaux à l'aide de la chaleur.

Nous rappellerons d'abord les propriétés principales des sels de plomb les plus importants.

Azotate. — L'azotate neutre de plomb est en cristaux blancs et opaques, ne renfermant pas d'eau de cristallisation, mais contenant une proportion assez notable d'eau interposée. Il est très-difficile de le dessécher complétement sans le décomposer en partie : pour obtenir la dessiccation parfaite, il faut opérer sur un poids un peu faible d'azotate, le porphyriser et le chauffer très-progressivement à 120 degrés environ.

L'azotate de plomb bien desséché, chauffé progressivement, commence à se décomposer un peu au-dessous de 200 degrés : la décomposition est complète au rouge sombre. Lorsqu'on chauffe jusqu'au rouge, le produit fixe de la décomposition est du protoxyde fondu ; lorsqu'on ne dépasse pas le rouge sombre on obtient du bioxyde de plomb mélangé d'une proportion variable de protoxyde.

L'azotate de plomb se décompose à une température plus basse lorsqu'il est mélangé avec du peroxyde de fer, avec des oxydes de manganèse, etc. Ainsi, lorsqu'après avoir évaporé à siccité une dissolution d'azotates de plomb, de fer, de manganèse, etc..., on chauffe le résidu jusqu'à 180 degrés, dans le but de décomposer entièrement les azotates de fer et de manganèse, la matière calcinée contient la majeure partie du plomb à l'état de bioxyde.

Digitized by Google

L'azotate de plomb est soluble dans l'eau, et il se dissout dans l'eau bouillante en proportion plus grande que dans l'eau froide : il est peu soluble dans l'acide azotique concentré ; il cristallise facilement dans une liqueur acide.

Lorsqu'on verse du sulfate de soude, ou tout autre sulfate soluble, dans une dissolution neutre d'azotate de plomb, il se forme un précipité de sulfate de plomb très-peu soluble dans l'eau : après des lavages prolongés le précipité retient encore une quantité appréciable d'azotate de plomb. Ce fait est analogue à celui que présente la dissolution d'azotate de baryte, traitée par un sulfate soluble.

Nous ne parlons pas ici des azotates basiques de plomb ; ils ne se présentent pas habituellement dans les opérations analytiques.

Acétates. — On prépare dans les fabriques l'acétate neutre et les acétates basiques. Tous sont décomposés par la chaleur ; lorsqu'on fait la calcination dans un creuset fermé, l'oxyde de plomb est partiellement réduit ; sous le moufle, et dans une capsule de porcelaine, on parvient à éviter la réduction et à obtenir la totalité de l'oxyde de plomb à l'état de pureté.

L'acétate neutre est soluble dans l'eau ; on l'obtient en cristaux très-nets par le refroidissement d'une dissolution chaude et concentrée. Les sous-acétates sont moins solubles que l'acétate neutre ; ils donnent des dissolutions laiteuses, qui deviennent claires par addition d'acide acétique.

L'acide carbonique enlève une partie de l'oxyde de plomb à l'acide acétique des sous-acétates, et les transforme en acétate neutre, en précipitant du carbonate neutre de plomb. Cette réaction est utilisée dans l'industrie pour la préparation de la *céruse*. Le précipité de carbonate, lavé longtemps par décantations, retient encore de l'acide acétique combiné avec l'oxyde de plomb.

Sulfate de plomb. — Le sulfate neutre, SO^3PbO, est blanc, très-peu fusible : il entre facilement en fusion lorsqu'on le chauffe avec une proportion convenable de litharge ; il est alors transformé, au moins partiellement, en sous-sulfate. Au rouge blanc le sulfate neutre commence à se décomposer, et laisse dégager un peu d'oxygène et d'acide sulfureux. Le sous-sulfate résiste parfaitement à la chaleur blanche.

Lorsqu'on fait chauffer au rouge, à l'abri du contact de l'air, un mélange intime de sulfate et de charbon, le sulfate est dé-

Digitized by Google

composé : les produits obtenus sont variables avec la proportion de charbon employé ; avec 6 pour 100 de charbon, c'est-à-dire avec la quantité nécessaire pour amener l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux et pour enlever l'oxygène à l'oxyde de plomb, on obtient la totalité du plomb à l'état métallique ; avec une proportion de charbon un peu moindre, on obtient de l'acide sulfureux, du plomb métallique et du sulfure de plomb, qui restent mélangés sous forme d'une matière métallique très-peu ductile.

On a essayé plusieurs fois dans l'industrie de réduire le sulfate de plomb par le charbon, mais on a toujours échoué, c'est-à-dire qu'on n'a pas pu obtenir régulièrement le plomb à l'état de pureté. Il est vrai qu'on n'a jamais pris les précautions convenables pour obtenir un mélange parfaitement intime du sulfate et du charbon, et pour éviter le contact des gaz oxydants pendant la calcination.

Le sulfate neutre de plomb, desséché au rouge sombre, est très-peu soluble, et surtout très-lentement soluble dans l'eau froide : il est un peu plus aisément dissous par les acides étendus, notamment par l'acide azotique, par l'acide sulfurique et par l'acide acétique. Il faut cependant, pour le dissoudre entièrement, faire agir les liqueurs acides en volume considérable, et pendant un temps très-long. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le décompose complétement ; la dissolution laisse déposer par refroidissement des aiguilles de chlorure de plomb, ne contenant que très-peu de sulfate.

Le sulfate de plomb se dissout assez facilement dans les dissolutions concentrées des alcalis caustiques. Il est complètement décomposé par les carbonates alcalins, par voie humide et par voie sèche.

Lorsqu'on fait agir les carbonates alcalins par fusion, il faut employer 4 parties de carbonate pour 1 partie de sulfate ; on fait chauffer au rouge pendant un quart d'heure ; après refroidissement, on traite la matière par l'eau ; tout l'acide sulfurique est dissous à l'état de sulfate alcalin ; l'oxyde de plomb reste assez nettement insoluble.

Lorsqu'on opère par voie humide, il faut employer de 7 à 8 parties de carbonate pour 1 partie de sulfate : on fait chauffer à 100 degrés pendant douze heures au moins ; on étend de beaucoup d'eau bouillante, et on laisse refroidir : on lave la partie in-

Digitized by Google

soluble par décantations. Les liqueurs décantées contiennent tout l'acide sulfurique à l'état de sulfate alcalin, et une quantité presque négligeable d'oxyde de plomb. La majeure partie de l'oxyde de plomb reste insoluble à l'état de carbonate.

Il faut bien se garder d'employer un trop grand excès de carbonate alcalin pour la décomposition du sulfate de plomb, et surtout de laisser le carbonate de plomb se déposer dans une liqueur concentrée : le carbonate de plomb est assez soluble dans les dissolutions concentrées des carbonates alcalins ; il n'est à peu près insoluble que dans des liqueurs très-étendues.

Il faut donc préférer la voie sèche à la voie humide, toutes les fois que cela est possible, pour la décomposition du sulfate de plomb par les carbonates alcalins.

Le sulfate de plomb forme des composés très-fusibles avec un très-grand nombre de sels, avec les chlorures et avec les sulfates alcalins, avec le fluorure de calcium, avec le chlorure de plomb, etc... Il est lentement et complétement décomposé par le quartz, et par les silicates qui contiennent une forte proportion d'acide silicique. Ainsi, en chauffant progressivement au rouge vif un mélange très-intime de 3 parties de sulfate de plomb avec 1 partie de quartz porphyrisé, on obtient l'expulsion totale de l'acide sulfurique, qui se décompose en acide sulfureux et en oxygène : tout l'oxyde de plomb passe à l'état de silicate.

Lorsque le mélange du quartz avec le sulfate de plomb n'est pas intime, l'expulsion de l'acide sulfurique est partielle ; on obtient une masse fondue contenant du silicate et du sulfate de plomb : cette matière, maintenue pendant longtemps en pleine fusion, ne laisse dégager que très-peu d'acide sulfureux. La décomposition du sulfate par le quartz, ou par les silicates contenant une forte proportion d'acide silicique, ne se fait rapidement que quand les matières sont en mélange intime, et sont seulement à l'état pâteux : la décomposition du sulfate devient très-lente lorsque les matières ont été amenées à l'état de fusion parfaite.

Le sulfate neutre de plomb contient :

Acide sulfurique.....	26,42			
Oxyde de plomb.....	73,58	—	Plomb métallique.	68,09
	100,00			

Carbonate de plomb. — Le carbonate neutre est blanc, pulvé-

Digitized by Google

rulent, facilement décomposable par la chaleur; lorsqu'on le chauffe un peu au-dessous du rouge sombre dans une atmosphère oxydante, le protoxyde de plomb absorbe une certaine proportion d'oxygène, et se transforme en minium.

Le carbonate neutre est insoluble dans l'eau; il se dissout en petite quantité dans l'eau chargée d'acide carbonique. Préparé par double décomposition, il se dissout en proportion assez forte dans les dissolutions très-concentrées des carbonates alcalins; il s'en sépare à peu près en totalité, quand on les étend de beaucoup d'eau. Il est notablement moins soluble dans le carbonate d'ammoniaque que dans les carbonates de potasse et de soude.

Oxalate. — L'oxalate neutre de plomb est blanc, pulvérulent, décomposable par la chaleur au-dessous du rouge sombre; lorsqu'on le calcine dans un creuset fermé, l'oxyde de plomb est réduit en partie; si la calcination est faite sous le moufle et dans une capsule ouverte, l'oxalate est entièrement décomposé sans qu'il y ait réduction partielle de l'oxyde. Il est insoluble dans l'eau; il se dissout rapidement dans l'acide azotique étendu; il n'est pas nettement insoluble dans l'acide acétique, dans les dissolutions concentrées des alcalis caustiques, des oxalates alcalins, et d'oxalate d'ammoniaque.

Lorsqu'on cherche à précipiter à l'état d'oxalate le plomb contenu dans une liqueur acide, il faut ajouter de l'oxalate d'ammoniaque, saturer l'acide par l'ammoniaque, attendre que le précipité soit nettement rassemblé, et le laver par décantations, en employant de l'eau faiblement ammoniacale. La précipitation du plomb est complète lorsqu'on n'a mis dans la liqueur acide qu'un très-faible excès d'oxalate d'ammoniaque.

Phosphates. — On peut préparer par doubles décompositions plusieurs phosphates de plomb; ils sont tous blancs, fusibles, indécomposables par la chaleur, très-difficilement réductibles par le charbon. Les phosphates basiques chauffés au creuset brasqué donnent un culot de plomb métallique, et une scorie de phosphate de plomb contenant plus de 75 pour 100 d'oxyde de plomb. On n'obtient la réduction complète de l'oxyde métallique qu'en chauffant pendant une heure au moins, dans un creuset brasqué et à la température des essais de fer, le phosphate intimement mélangé avec du charbon. Dans cette opération, on perd par volatilisation une portion très-forte du plomb métallique.

Digitized by Google

Le phosphate neutre et les phosphates basiques sont insolubles dans l'eau ; ils se dissolvent avec plus ou moins de facilité dans les dissolutions un peu concentrées de potasse et de soude, dans l'acide azotique et même dans l'acide acétique. Ils sont décomposés par les carbonates alcalins, par voie humide comme par voie sèche; cependant il est assez difficile d'enlever complétement l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, principalement par voie humide.

Les phosphates de plomb peuvent se combiner avec différents sels et former des composés fusibles ; ils fondent en toute proportion avec le chlorure de plomb et avec le sulfure de plomb.

Arséniates. — On prépare par doubles décompositions plusieurs arséniates de plomb. Ils sont très-fusibles et indécomposables par la chaleur. Ils sont facilement réduits par le charbon au rouge vif; suivant la proportion du réductif, on obtient de l'arséniure de plomb, ou du plomb presque exempt d'arsenic. Les arséniates basiques et l'arséniate neutre sont insolubles dans l'eau; ils se dissolvent entièrement dans l'acide azotique, dans les dissolutions concentrées de potasse et de soude; l'acide acétique les dissout difficilement. Ils sont complétement décomposés par les carbonates alcalins, par voie sèche et par voie humide.

Borate. — Le borate neutre de plomb est très-fusible ; lorsqu'on le chauffe au rouge, il perd une partie de son acide; la perte d'acide borique devient très-faible quand le borate est mélangé avec une proportion un peu forte de litharge.

Il est peu soluble dans l'eau, ce qui permet de le préparer par double décomposition; le borate récemment précipité, mis en contact avec une dissolution un peu concentrée de carbonate alcalin, ou de carbonate d'ammoniaque, est complétement et rapidement décomposé; tout l'acide borique se dissout en se combinant avec l'alcali; la partie insoluble est du carbonate de plomb.

Observation. — Tous les sels de plomb insolubles ou peu solubles dans l'eau, noircissent au contact de l'hydrogène sulfuré; plusieurs d'entre eux sont même complétement décomposés, et transformés en sulfures, lorsqu'ils sont mis, encore humides, en suspension dans de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré. Les sels desséchés résistent beaucoup plus longtemps. Le sulfate et les phosphates de plomb ne sont jamais que partiellement transformés en sulfures.

Digitized by Google

Caractères généraux. — Nous prendrons pour exemple une dissolution d'azotate de plomb, neutre ou contenant très-peu d'acide azotique libre.

Une dissolution de potasse ou de soude produit un précipité blanc, gélatineux, très-lourd, d'oxyde de plomb hydraté, entièrement soluble dans un grand excès de réactif.

La dissolution de l'oxyde de plomb dans l'alcali est très-stable; on peut la porter à l'ébullition sans produire le dépôt d'une partie de l'oxyde. Elle se trouble lorsqu'on y fait arriver un courant très-lent d'acide carbonique; le plomb est entièrement précipité à l'état d'oxyde quand l'alcali est complétement saturé par l'acide carbonique.

Le carbonate de potasse ou de soude produit un précipité blanc, très-lourd, de carbonate de plomb, un peu soluble dans un grand excès de réactif, surtout à la température de 100 degrés; le carbonate se dissout assez facilement dans une dissolution concentrée de potasse.

Les bicarbonates alcalins se comportent à peu près comme les carbonates neutres; un excès de ces réactifs redissout un peu plus facilement le précipité d'abord formé.

L'ammoniaque, employée en excès, précipite à peu près complétement l'oxyde de plomb à l'état d'hydrate blanc; lorsqu'on a laissé le précipité se rassembler par un repos prolongé, la liqueur ammoniacale ne contient plus qu'une quantité négligeable d'oxyde de plomb; elle noircit faiblement par l'hydrogène sulfuré.

La précipitation du plomb est très-nette lorsque la liqueur acide contient de l'alumine ou du peroxyde de fer en proportion suffisante.

Le carbonate d'ammoniaque, employé en très-faible excès, précipite complétement le plomb à l'état de carbonate neutre; le précipité est peu soluble dans une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on a fait agir un grand excès de réactif, on peut obtenir la précipitation presque complète du plomb, en faisant chauffer pendant longtemps la liqueur à 100 degrés, en étendant de beaucoup d'eau, et en laissant ensuite le liquide se refroidir lentement.

L'oxalate d'ammoniaque produit un précipité blanc, d'oxalate de plomb, seulement dans la liqueur neutre. Lorsque la dissolution contient de l'acide azotique libre, on n'obtient le précipité

Digitized by Google

qu'en saturant l'acide par l'ammoniaque. Le précipité est presque nettement insoluble dans l'ammoniaque et dans l'oxalate d'ammoniaque (V. page 677) ; il se dissout rapidement dans l'acide azotique et dans les dissolutions concentrées de potasse et de soude.

Le phosphate et l'arséniate de soude produisent des précipités blancs dans la liqueur neutre. Dans une dissolution acide ces réactifs ne produisent des précipités qu'après saturation de l'acide libre par l'ammoniaque. Les précipités de phosphate et d'arséniate de plomb sont très-lourds ; ils se rassemblent très-promptement ; ils sont très-peu solubles dans un grand excès des réactifs ; ils se dissolvent promptement dans l'acide azotique et dans les dissolutions concentrées de potasse et de soude.

Le prussiate jaune produit un précipité blanc, très-lourd ; le prussiate rouge ne donne, au contraire, aucun précipité.

Le fer, le zinc et plusieurs autres métaux précipitent le plomb à l'état métallique ; l'action manque de netteté en présence de l'acide azotique ; on ne peut obtenir facilement la précipitation complète du plomb qu'en faisant agir les métaux sur une dissolution ne renfermant pas d'acide oxydant.

L'acide sulfurique et les sulfates solubles produisent des précipités blancs de sulfate de plomb. La précipitation est très-incomplète lorsqu'on opère sur une liqueur acide ; le plomb est à peu près entièrement précipité lorsqu'on verse une dissolution de sulfate neutre dans l'azotate neutre de plomb. Le précipité se dissout avec assez de facilité dans les dissolutions alcalines concentrées ; il n'est que très-lentement soluble dans l'eau acidulée par l'acide azotique ou par l'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique étendu produit un précipité blanc de chlorure de plomb ; le précipité se dissout lentement dans l'eau froide, et rapidement dans l'eau bouillante. On n'observe pas ce dépôt de chlorure de plomb lorsqu'on verse l'acide chlorhydrique dans une liqueur très-étendue. L'addition d'alcool favorise la formation du précipité ; mais on n'arrive jamais à précipiter complétement le plomb à l'état de chlorure, alors même qu'on ajoute un volume considérable d'alcool à une liqueur peu acide et concentrée.

Le cyanure de potassium, versé dans une dissolution neutre, produit un précipité blanc, très-lourd, de cyanure de plomb,

Digitized by Google

insoluble dans un excès de réactif ; ce précipité se dissout rapidement dans les acides.

L'hydrogène sulfuré produit immédiatement un précipité noir, de sulfure de plomb ; on obtient facilement la précipitation complète du plomb, en étendant de beaucoup d'eau, et en faisant agir le réactif en grand excès. Le précipité noir s'altère rapidement lorsqu'on fait chauffer la liqueur de manière à expulser l'hydrogène sulfuré ; le plomb est redissous entièrement par l'acide azotique, et la matière insoluble est seulement du soufre.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution de chlorure de plomb est un peu différente, ainsi que nous l'avons déjà exposé ; le précipité produit dans une liqueur chlorhydrique chaude et concentrée, varie de couleur à mesure qu'on étend d'eau froide ; il est d'abord presque blanc ; il devient ensuite jaune, jaune orangé, presque rouge, et enfin noir ; la précipitation du plomb est complète seulement lorsque le précipité est entièrement noir.

Le précipité ne s'altère pas sensiblement lorsqu'on expulse l'hydrogène sulfuré à une très-douce chaleur ; il se dissout, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, quand on le fait chauffer avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, versé dans la dissolution neutre, produit de suite un précipité noir, très-lourd, de sulfure de plomb, insoluble dans un excès de réactif, et se rassemblant avec rapidité ; on peut le laver facilement avec de l'eau pure, sans qu'il s'altère au contact de l'air.

Matières organiques. — La présence des matières organiques s'oppose, en général, à la précipitation totale du plomb par l'ammoniaque, par les carbonates et même par les phosphates. Elle retarde notablement la précipitation du sulfate de plomb ; elle est presque toujours sans influence sur l'action de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate.

L'oxyde de plomb forme avec un grand nombre d'acides et de substances organiques des composés insolubles, ou très-peu solubles dans l'eau ; ces composés se dissolvent presque tous dans l'acide azotique, dans l'acide chlorhydrique et dans les dissolutions concentrées de potasse et de soude.

Chalumeau. — L'oxyde de plomb présente des caractères fort

Digitized by Google

nets lorsqu'on le chauffe au chalumeau, seul, ou avec les réactifs ordinairement employés ; ces caractères sont également faciles à constater lorsque l'oxyde de plomb est engagé dans des combinaisons diverses.

L'oxyde de plomb chauffé seul sur le charbon, à la flamme intérieure, est aisément réduit; on obtient un bouton métallique, mou et malléable. Une partie du plomb se volatilise pendant la réduction ; les vapeurs, se réoxydant au contact de l'air, déposent sur le charbon une auréole, dont la couleur varie pendant le refroidissement du jaune citron au blanc légèrement bleuâtre.

Avec la soude, sur le charbon et à la flamme intérieure, l'oxyde de plomb est promptement réduit; on obtient encore un bouton métallique malléable et une auréole sur le charbon; à la flamme extérieure et sur le charbon, l'oxyde de plomb n'est pas réduit; il forme avec l'alcali une perle transparente, incolore après refroidissement.

Avec le borax, à la flamme extérieure, sur le charbon comme au bout du fil de platine, l'oxyde de plomb entre très-rapidement en fusion ; il forme une perle, d'un jaune pâle tant qu'elle est chaude, incolore après refroidissement; la perle est opaque lorsque la proportion de l'oxyde de plomb est un peu forte. A la flamme intérieure et sur le charbon, l'oxyde de plomb est réduit avec quelque difficulté ; on obtient un bouton métallique malléable et une auréole sur le charbon.

Avec le sel de phosphore, l'oxyde de plomb se fond rapidement; il donne une perle incolore après refroidissement et présentant presque toujours des indices de cristallisation; les caractères sont les mêmes aux deux flammes, car le phosphate de plomb n'est pas réductible.

BIOXYDE DE PLOMB. PbO^2.

Le bioxyde de plomb (*oxyde puce*), est obtenu dans les opérations analytiques dans trois conditions différentes : 1° par l'évaporation à sec d'une dissolution d'azotate de plomb, et par calcination très-modérée du résidu ; 2° par l'action oxydante du chlore sur l'acétate de plomb, dans une liqueur acétique contenant une proportion assez forte d'acétate alcalin; 3° par l'action du chlore sur l'oxyde de plomb, sur le carbonate et sur le sulfure, en présence d'une liqueur alcaline.

Digitized by Google

1° *Décomposition de l'azotate.* — Par l'évaporation à sec d'une dissolution d'azotate de plomb et par la calcination du résidu, on n'arrive jamais à obtenir la totalité du plomb à l'état de bioxyde, quelles que soient les précautions prises dans la calcination. En traitant la matière calcinée par un acide très-faible, ou par l'azotate d'ammoniaque, on dissout une certaine quantité de protoxyde de plomb, on laisse insoluble la partie du plomb qui a passé à l'état de bioxyde.

L'oxyde puce ainsi obtenu est d'un brun très-foncé; il est insoluble dans l'acide azotique un peu étendu, dans l'acide acétique, dans les dissolutions alcalines faibles. Il est dissous par l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement d'oxygène; la liqueur acide ne contient que du protochlorure.

2° *Action du chlore sur une liqueur acétique.* — On fait agir le chlore sur une dissolution acidulée par l'acide acétique, contenant avec l'acétate de plomb une assez forte proportion d'acétate de soude ou de potasse, chauffée à 60 degrés environ. Lorsque la liqueur est suffisamment étendue, l'action oxydante du chlore se porte sur l'oxyde de plomb; le métal se précipite rapidement et complétement à l'état de bioxyde.

L'action est un peu incertaine; il arrive souvent que l'action oxydante se porte sur l'acide organique; on n'obtient pas de bioxyde de plomb.

La peroxydation du plomb peut avoir lieu en présence des acétates de cuivre et de zinc; elle ne se produit pas lorsque la liqueur contient des oxydes de fer, de manganèse, de cobalt, etc... En raison de ces irrégularités, on ne peut presque jamais utiliser dans les analyses la précipitation du plomb à l'état de peroxyde par l'action du chlore sur une liqueur acétique.

Le peroxyde obtenu par cette action est d'un brun assez foncé; il est insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique et dans l'acide azotique faible. Il se dissout rapidement dans l'acide chlorhydrique étendu et froid; la dissolution contient le perchlorure de plomb. Il se dissout avec dégagement d'oxygène dans l'acide chlorhydrique concentré et chauffé à 100 degrés; la dissolution contient le protochlorure de plomb. Il peut se dissoudre, bien que difficilement, dans les dissolutions alcalines concentrées; il se dépose quand on sature les alcalis par l'acide azotique ou par l'acide acétique.

Digitized by Google

3° *Action du chlore sur une dissolution alcaline.*—On fait passer rapidement et complétement le plomb à l'état de peroxyde en faisant agir le chlore en présence d'une dissolution un peu concentrée de potasse; l'action est tellement énergique qu'on peut transformer, en vingt ou vingt-cinq minutes, plusieurs grammes de galène en peroxyde. Lorsqu'on opère sur des sels de plomb solubles dans la potasse, la peroxydation du plomb est terminée bien plus rapidement. Elle a lieu à froid un peu plus lentement qu'à 100 degrés.

Dans tous les cas, le bioxyde de plomb n'est entièrement précipité qu'au moment où le chlore a saturé la totalité de l'alcali libre : si on prolonge l'action du chlore, le bioxyde se dissout progressivement, bien qu'avec une lenteur extrême.

Le bioxyde obtenu à froid, ou bien à une température peu élevée, est d'un brun rougeâtre, un peu gélatineux, difficile à laver ; il se dissout rapidement dans les liqueurs alcalines, dans l'acide chlorhydrique étendu et froid ; il n'est même pas rigoureusement insoluble dans l'acide azotique et dans l'acide acétique. L'oxyde qui a été produit à une température voisine de 100 degrés est grenu, d'un brun très-foncé; il se lave avec facilité par décantations ; il est presque insoluble dans les dissolutions alcalines, dans l'acide chlorhydrique étendu et froid ; l'acide azotique faible et l'acide acétique ne le dissolvent pas.

D'après ces caractères, les conditions les plus favorables à la précipitation du plomb à l'état de bioxyde sont les suivantes :

On met la matière plombeuse proposée, oxyde, sel, sulfure, chlorure, dans une dissolution un peu concentrée de potasse, contenant de 20 à 30 grammes de potasse libre ; on fait chauffer à l'ébullition, et on fait arriver un courant un peu rapide de chlore jusqu'au moment où le gaz n'est plus absorbé rapidement par l'alcali.

Lorsqu'on opère sur un composé du plomb soluble dans la potasse, la précipitation, à l'état de bioxyde, est certainement complète ; lorsqu'on opère sur le sulfure imparfaitement porphyrisé, on n'est pas aussi certain de la peroxydation ; il faut examiner le dépôt : on y reconnaît facilement la présence du sulfure à sa couleur; dans ce cas, on ajoute à la liqueur une nouvelle quantité de potasse, et on fait arriver du chlore jusqu'à saturation de l'alcali. Nous ferons d'ailleurs remarquer que la galène

Digitized by Google

n'est facilement transformée en peroxyde qu'après avoir été réduite en poudre impalpable.

Bien que le bioxyde de plomb puisse se dissoudre dans l'acide chlorhydrique faible et froid, dans les dissolutions concentrées de potasse et de soude, on ne peut pas le considérer comme base ou comme acide. Il paraît être anhydre; du moins l'oxyde desséché à 100 degrés ne contient pas d'eau combinée ; sa composition se rapporte exactement à la formule PbO^2. Chauffé dans une atmosphère oxydante, il commence à perdre de l'oxygène un peu au-dessus du rouge sombre ; il est entièrement transformé en protoxyde au rouge, à la température à laquelle la litharge est en fusion parfaite.

Le bioxyde de plomb contient :

Plomb	86,62
Oxygène	13,38
	100,00

MINIUM.

On donne le nom de *minium* à tous les produits d'un rouge plus ou moins vif, qu'on obtient en calcinant au contact de l'air, à une température inférieure au rouge sombre, le massicot porphyrisé, ou le carbonate de plomb réduit en poudre impalpable. Ces produits contiennent, en proportions très-variables, du protoxyde et du bioxyde de plomb. On admet généralement que ces oxydes sont combinés entre eux, au moins en grande partie, et que le minium renferme des composés définis mélangés d'une certaine quantité de protoxyde.

Il est à peu près impossible de constater le véritable état chimique du protoxyde de plomb, car les agents qui peuvent dissoudre le protoxyde libre agissent en partie sur le protoxyde combiné avec le bioxyde.

L'acide chlorhydrique concentré attaque le minium avec dégagement d'oxygène ; la dissolution contient seulement du protochlorure de plomb.

L'acide azotique étendu dissout lentement le protoxyde et laisse insoluble la plus grande partie, mais non pas la totalité du bioxyde de plomb. La dissolution contient un peu de peroxyde lorsqu'on a évité toute élévation de température pendant l'action de l'acide et pendant le lavage de la partie insoluble ; elle contient

Digitized by Google

seulement de l'azotate de protoxyde quand on a fait chauffer à 50 ou 60 degrés. L'action de l'acide azotique ne permet donc pas de déterminer avec exactitude la proportion du bioxyde que renferme le minium.

L'acide acétique concentré agit encore avec plus d'énergie : au contact de cet acide, et à froid, le minium devient d'abord blanc ; il se dissout ensuite en totalité. La liqueur portée à l'ébullition laisse déposer d'abord une certaine quantité de bioxyde ; mais on ne peut pas être certain que la totalité du bioxyde contenu dans le minium soit obtenue par ces opérations : dissolution dans l'acide organique, précipitation par la chaleur.

L'acide acétique très-étendu, et froid, dissout avec une grande lenteur la totalité du protoxyde de plomb, et ne paraît dissoudre qu'une très-faible proportion de bioxyde.

L'acétate neutre de plomb, en dissolution concentrée, attaque lentement le minium porphyrisé, et lui enlève de l'oxyde de plomb. En prolongeant son action, on arrive certainement à transformer en sous-acétate le protoxyde de plomb libre ; mais il est à peu près certain qu'une partie du protoxyde, combiné avec le bioxyde, passe également à l'état de sous-acétate. La matière inattaquée ne peut pas être considérée comme représentant la combinaison des deux oxydes existant dans le minium.

La même observation est applicable à l'action des dissolutions alcalines, étendues ou concentrées : l'alcali dissout lentement le protoxyde de plomb libre, mais il attaque en partie la combinaison des deux oxydes.

Le minium du commerce contient ordinairement de 25 à 30 pour 100 de bioxyde de plomb.

§ 2. — Dosage du plomb.

Le dosage du plomb peut être fait en général avec une assez grande exactitude ; on le sépare avec netteté de la plupart des corps qui l'accompagnent dans les minéraux et dans les produits d'usines. Suivant la marche de l'analyse, on pèse le plomb à l'état d'oxyde, de sulfure, de sulfate, de bioxyde, de chlorure.

Nous indiquerons de quelle manière on doit procéder au dosage du plomb sous ces divers états chimiques, en supposant qu'il s'a-

Digitized by Google

gisse d'une liqueur azotique ou chlorhydrique ne renfermant pas d'autre base que l'oxyde de plomb ; nous examinerons ensuite plusieurs cas particuliers.

Dosage a l'état de protoxyde. — On sature par l'ammoniaque l'acide libre de la liqueur ; il n'y a même aucun inconvénient à employer un faible excès de réactif ; on ajoute un peu de carbonate ou bien d'oxalate d'ammoniaque ; on fait chauffer à 100 degrés pendant une heure environ ; on étend de beaucoup d'eau bouillante ; on laisse ensuite la fiole en repos pendant vingt-quatre heures. Le plomb est alors entièrement précipité à l'état de carbonate ou d'oxalate ; le précipité est nettement rassemblé au fond de la fiole.

On décante la liqueur ; on la remplace par de l'eau légèrement ammoniacale ; on fait chauffer à l'ébullition pendant quelques minutes ; on laisse le précipité se rassembler par un repos prolongé. On continue ces lavages par décantations jusqu'à ce qu'on ait dissous la totalité des sels ammoniacaux dont le précipité était imprégné au moment de sa formation.

On fait alors passer le précipité dans une capsule de porcelaine exactement pesée ; on évapore le liquide, et on fait chauffer la capsule sous le moufle, ou du moins dans une atmosphère oxydante, jusqu'à fusion de l'oxyde de plomb. On retire la capsule et on la pèse après refroidissement. L'augmentation de poids de la porcelaine donne avec exactitude le poids du protoxyde de plomb.

Observations. — Lorsque la liqueur proposée renferme seulement de l'acide azotique, les opérations que nous venons d'exposer ne présentent aucune difficulté spéciale ; la précipitation du plomb, à l'état de carbonate ou d'oxalate, est très-nette, pourvu qu'on évite d'employer un trop grand excès de réactif ; le lavage du précipité se fait avec rapidité ; la calcination seule exige quelques précautions.

Il faut élever très-lentement la température jusqu'à la fusion de la litharge, afin que l'acide carbonique du carbonate de plomb puisse se dégager progressivement sans entraîner une partie de l'oxyde, et que l'acide oxalique de l'oxalate puisse être décomposé à une chaleur trop peu élevée pour qu'il agisse comme réductif. Avec ces précautions, on pourrait même calciner, sans crainte

Digitized by Google

de perte, le précipité imparfaitement lavé, retenant encore une petite quantité de sels ammoniacaux, azotate, carbonate ou oxalate. Ces composés sont volatilisés ou décomposés à une température trop basse pour qu'ils puissent agir notablement sur l'oxyde de plomb.

Lorsque la liqueur proposée contient de l'acide chlorhydrique, la pesée du protoxyde de plomb donne un résultat moins certain. On doit faire agir en excès un peu grand l'ammoniaque, le carbonate ou l'oxalate d'ammoniaque, ce qui rend la précipitation du plomb un peu moins nette. Malgré cette précaution, on a toujours à craindre que le précipité contienne un peu de chlorure de plomb. Il est essentiel de prolonger les lavages et d'enlever entièrement le sel ammoniac ; ces lavages font perdre un peu de chlorure de plomb ; pendant la calcination, ce chlorure se volatilise en partie.

On est donc exposé à trouver un poids trop faible de litharge ; ces diverses causes de perte ne peuvent pas être entièrement écartées. Nous conseillons, en conséquence, d'appliquer seulement aux liqueurs azotiques le mode de précipitation et de dosage que nous venons de décrire.

Dosage a l'état de bioxyde. — On peut doser assez exactement le plomb en le pesant à l'état de bioxyde, quel que soit l'acide de la liqueur proposée, en suivant la marche que nous avons tracée dans le paragraphe précédent pour la préparation du bioxyde.

On sature par la potasse l'acide libre de la liqueur : on la concentre lorsqu'elle est étendue ; on ajoute de 20 à 25 grammes de potasse ; on chauffe à 100 degrés ; on fait arriver un courant de chlore jusqu'à saturation de l'alcali. Le plomb est alors précipité à l'état de peroxyde grenu et très-lourd. On le lave longtemps par décantations, en faisant chauffer chaque fois pendant plusieurs heures jusqu'à l'ébullition.

Lorsque tous les sels alcalins ont été dissous, on fait passer le précipité sur un filtre pesé d'avance ; on lave encore pendant quelque temps avec de l'eau bouillante ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids du filtre donne le poids du bioxyde de plomb.

On peut ensuite vérifier le nombre obtenu en transformant en protoxyde la partie du précipité qu'il est possible de séparer du

Digitized by Google

papier. On pèse cette partie du peroxyde : on la place dans une capsule de porcelaine exactement tarée ; on fait chauffer sous le moufle jusqu'à fusion ; on pèse de nouveau après refroidissement. On calcule ensuite le poids du protoxyde de plomb qu'on aurait obtenu si on avait opéré sur la totalité du précipité.

Dosage a l'état de sulfure. — On étend de beaucoup d'eau la liqueur proposée ; on sature l'acide par l'ammoniaque ; on ajoute du sulfhydrate en assez grand excès ; on agite vivement pendant quelques minutes, afin de mettre en suspension le précipité produit d'abord par l'ammoniaque. On bouche la fiole, et on attend que le sulfure de plomb soit entièrement déposé. On décante la liqueur ; on lave le précipité par décantations avec de l'eau pure, jusqu'à ce qu'on soit certain d'avoir enlevé au sulfure de plomb la totalité des sels ammoniacaux dont il est imprégné au moment de sa précipitation.

On le reçoit alors sur un filtre pesé ; on fait sécher à 100 degrés ; on pèse de nouveau. On peut admettre que l'augmentation de poids du filtre représente le poids du sulfure de plomb, PbS ; on calcule d'après ce nombre la proportion du plomb.

Observations. — Ce procédé de dosage est très-simple, et il peut conduire à un résultat très-exact. En effet, les principales causes d'erreur sont les suivantes :

1° l'état hygrométrique du filtre n'est pas toujours rigoureusement le même lors des deux pesées ;

2° le sulfure est difficile à laver ; on peut craindre de ne pas lui enlever la totalité des sels ammoniacaux ;

3° le sulfhydrate est quelquefois partiellement décomposé par l'oxygène de l'air pendant les lavages ; le sulfure de plomb est alors mélangé d'un peu de soufre libre.

Toutes ces causes d'erreur peuvent être assez facilement écartées. Le précipité se rassemble promptement ; il est facile de multiplier les décantations et de préserver les liqueurs du contact de l'air, en tenant la fiole bouchée jusqu'au moment où on fait écouler le liquide.

Dosage a l'état de sulfate. — On peut peser le plomb à l'état de sulfate, en procédant de deux manières différentes suivant la nature de l'acide que renferme la liqueur.

Digitized by Google

Liqueur azotique. — On ajoute à la liqueur de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour transformer l'azotate en sulfate ; on évapore à sec, en terminant l'évaporation dans une petite capsule de porcelaine exactement pesée ; on fait chauffer progressivement au rouge sombre, et on maintient la capsule à ce degré de chaleur tant qu'il se dégage des vapeurs blanches d'acide sulfurique. On pèse après refroidissement; l'augmentation de poids de la capsule représente le poids du sulfate neutre de plomb.

Le sulfate chauffé au rouge sombre répond rigoureusement à la formule $SO^3Pb\ddot{O}$. La pesée donne un nombre très-exact toutes les fois qu'on parvient à éviter les projections pendant l'évaporation à sec et pendant la calcination. Il suffit, pour cela, de conduire très-lentement ces deux opérations.

Liqueur chlorhydrique. — En présence de l'acide chlorhydrique, on ne réussit que difficilement la production du sulfate neutre de plomb, en suivant la marche que nous venons d'indiquer. Il faut d'abord précipiter le plomb à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, et transformer ensuite le sulfure en sulfate.

Nous supposons qu'il s'agit de doser une quantité un peu grande de plomb, de 1 à 2 grammes, par exemple ; le chlorure de plomb ne peut être tenu en dissolution qu'à une température voisine de 100 degrés. On fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré; on étend peu à peu d'eau froide, jusqu'à ce qu'il se produise un précipité noir de sulfure de plomb : on continue à faire arriver le gaz, jusqu'à ce que la liqueur, tout à fait froide, soit saturée d'hydrogène sulfuré. On bouche alors la fiole, et on la laisse en repos pendant vingt-quatre heures.

On lave le précipité par décantations, soit avec de l'eau pure, soit avec de l'eau presque saturée d'hydrogène sulfuré, suivant que la liqueur contient de l'acide chlorhydrique seulement, ou bien de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide azotique. On reçoit le précipité sur un filtre ; on achève de le laver avec de l'eau pure ; on le fait sécher à 100 degrés.

On sépare le plus possible le précipité du papier ; on brûle ce dernier seul, au rouge sombre, dans une capsule de porcelaine pesée avec exactitude ; on réunit le précipité aux cendres du filtre ; on verse peu à peu dans la capsule de l'acide azotique étendu, et on fait chauffer doucement, jusqu'à ce que le sulfure soit entièrement décomposé. On ajoute un peu d'acide sulfurique ; on éva-

Digitized by Google

pore lentement à sec, en chauffant très-progressivement au rouge sombre : on maintient la capsule à ce degré de chaleur tant qu'on voit se dégager des vapeurs blanches d'acide sulfurique. On pèse la capsule après refroidissement. Elle contient le plomb à l'état de sulfate neutre. La comparaison des deux pesées de la capsule donne le poids du sulfate.

Il est difficile d'éviter une perte appréciable de plomb pendant le grillage du filtre, auquel le sulfure adhère en partie ; il faudrait pouvoir se dispenser de la filtration, et faire passer le sulfure dans la capsule après l'avoir lavé par décantations. Cela est rarement possible, parce que le sulfure se met en suspension dans le liquide dès qu'on agite un peu la fiole, et on est obligé de conserver, à la fin des lavages, un volume de liqueur trop grand pour qu'on puisse faire passer le précipité dans une capsule sans le recevoir d'abord sur un filtre.

Cette cause de perte est faible lorsqu'on doit peser une quantité un peu grande de sulfate de plomb ; elle prend au contraire une importance réellement considérable lorsqu'il s'agit de doser quelques décigrammes de plomb : le sulfure adhère alors entièrement au papier du filtre. On doit griller la totalité du sulfure avant de le transformer en sulfate.

Dans le cas où le précipité ne peut pas être détaché du filtre, on obtient un résultat plus exact en transformant le sulfure en peroxyde : on met le filtre avec le précipité dans une dissolution un peu concentrée de potasse, contenant de 35 à 40 grammes d'alcali pour un demi-litre d'eau : on fait chauffer à l'ébullition pendant environ douze heures ; on fait arriver un courant de chlore jusqu'à saturation de l'alcali. Le papier se dissout en totalité ; le plomb se précipite entièrement à l'état de bioxyde. On reçoit cet oxyde sur un filtre pesé, après des lavages prolongés faits par décantations ; on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau. On calcule la proportion du plomb d'après l'augmentation de poids du filtre, qui représente le poids du bioxyde.

Nous ferons observer qu'on ne peut jamais peser à l'état de sulfure desséché à 100 degrés le précipité qui est produit par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur chlorhydrique, car il contient toujours une proportion appréciable de soufre libre.

Liqueur régale. — Lorsque la liqueur proposée renferme de l'eau régale, on peut encore peser le plomb à l'état de sulfate :

Digitized by Google

on commence par le précipiter à l'état de sulfure, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par l'ammoniaque et par le sulfhydrate ; on transforme ensuite le sulfure en sulfate neutre, en opérant comme nous venons de l'indiquer.

La précipitation par l'hydrogène sulfuré présente de grandes difficultés lorsque la liqueur proposée, fortement acide, contient une proportion un peu grande d'acide azotique ; le précipité de sulfure de plomb est accompagné de beaucoup de soufre libre, provenant de l'action de l'acide azotique sur l'hydrogène sulfuré. Le soufre doit être volatilisé avec la plus grande lenteur dans la transformation du sulfure en sulfate. Il vaut donc mieux employer l'ammoniaque et le sulfhydrate pour la précipitation du plomb, et on peut alors peser fort exactement le plomb à l'état de sulfure desséché à 100 degrés.

Dosage a l'état de chlorure. — On pèse très-rarement le plomb à l'état de chlorure ; on n'a recours à ce procédé de dosage que dans quelques cas spéciaux, par exemple lorsqu'il s'agit de séparer le plomb du bismuth, ou d'autres métaux dont les chlorures, desséchés à 100 degrés, sont encore facilement solubles dans l'alcool. Considérons comme exemple une liqueur chlorhydrique, ne renfermant pas d'autre acide, contenant seulement des chlorures de plomb et de bismuth.

On évapore très-lentement la liqueur à siccité : on imprègne le résidu d'une petite quantité d'eau ; on le dessèche de nouveau, et on le maintient pendant quelques heures à 100 degrés. On détache les chlorures de la capsule ; on les fait passer dans une fiole ; on lave la capsule avec de l'alcool concentré ; on ajoute dans la fiole un volume un peu grand du même liquide, de un demi-litre à un litre, suivant le poids des chlorures. On laisse l'alcool agir pendant au moins vingt-quatre heures, et on a soin d'agiter très-fréquemment.

Après ce temps, on peut admettre que le chlorure de bismuth est entièrement dissous ; on fait passer le chlorure de plomb insoluble sur un filtre pesé ; on lave encore pendant quelque temps avec de l'alcool ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse. On obtient ainsi le poids du chlorure de plomb ; on calcule la proportion du métal en admettant que la matière pesée sur le filtre répond à la formule $PbCl$.

Digitized by Google

Pour doser le bismuth, qui est contenu à l'état de chlorure dans la liqueur alcoolique, on ajoute de l'eau, on fait chauffer doucement de manière à volatiliser lentement l'alcool. On précipite le bismuth à l'état de sulfure par l'ammoniaque et par le sulfhydrate; on lave longtemps le précipité par décantations; on le reçoit sur un filtre pesé; on pèse le sulfure sur le filtre, après dessiccation à 100 degrés.

Observations.— En opérant comme nous venons de l'indiquer, on n'arrive pas à séparer très-nettement les deux métaux : le chlorure de plomb est bien insoluble dans l'alcool concentré, mais le chlorure de bismuth ne se dissout que très-lentement dans ce liquide; on n'est jamais certain de le dissoudre en totalité. On est donc exposé à trouver un nombre trop fort pour le plomb et un nombre trop faible pour le bismuth.

Plomb et arsenic. — Par l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque on peut séparer nettement le plomb de l'arsenic, de l'antimoine, du sélénium, du tellure, de l'étain, et généralement de tous les métaux et métalloïdes qui forment par voie humide des sulfures acides solubles dans le sulfhydrate.

Nous prendrons pour exemple la séparation du plomb et de l'arsenic : nous supposons les deux corps en dissolution dans l'eau régale très-chlorhydrique. On peut précipiter le plomb en saturant les acides par l'ammoniaque et en versant du sulfhydrate d'ammoniaque en grand excès; mais on réussit mieux en procédant de la manière suivante :

On fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide, très-étendue, et chauffée à une température telle qu'on n'ait pas à craindre la cristallisation partielle du chlorure de plomb ; on sature progressivement par l'ammoniaque les acides et l'hydrogène sulfuré; on ajoute un certain excès de sulfhydrate. On agite vivement pendant quelques minutes; on bouche la fiole et on la laisse en repos pendant vingt-quatre heures.

Le sulfure de plomb est alors nettement rassemblé, on peut décanter à peu près la totalité de la liqueur : on la remplace par de l'eau chargée de sulfhydrate. On continue le lavage du précipité par décantations, en employant de l'eau chargée de sulfhydrate, et en ayant soin de mettre chaque fois le sulfure de plomb en suspension dans la liqueur.

Digitized by Google

Ces lavages sont très-longs, le sulfure de plomb forme avec le sulfure d'arsenic un sulfosel insoluble, qui n'est décomposé que très-lentement par le sulfhydrate en excès : on ne sait jamais à quel moment on est parvenu à enlever la totalité de l'arsenic au sulfure métallique.

Lorsque la liqueur proposée renferme en même temps beaucoup d'arsenic et une quantité un peu grande de plomb, on doit toujours craindre de laisser avec le sulfure de plomb une proportion notable de sulfosel insoluble non décomposé. Pour éviter cette cause d'inexactitude, il est indispensable de redissoudre dans l'eau régale chlorhydrique le premier précipité, lavé cinq ou six fois par décantations, et de recommencer la précipitation ainsi que les lavages avec de l'eau chargée de sulfhydrate[1].

Lorsqu'on peut espérer que le sulfure d'arsenic est entièrement dissous, on lave le sulfure de plomb avec de l'eau pure, assez longtemps pour lui enlever les sels ammoniacaux dont il est imprégné ; on le reçoit enfin sur un filtre pesé d'avance, et on le pèse sur le filtre après dessiccation à 100 degrés.

Il est prudent de vérifier le dosage, car il est très-difficile d'enlever au sulfure de plomb la totalité des sels ammoniacaux dont il est imprégné ; il retient presque toujours un peu de soufre libre. On dissout le sulfure dans l'acide chlorhydrique concentré : on précipite de nouveau le plomb à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré : on pèse le plomb à l'état de sulfate neutre ou de bioxyde.

La détermination de l'arsenic est un peu pénible, en raison de l'énorme proportion des sels ammoniacaux que renferment les liqueurs décantées. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu : on lave longtemps par décantations le précipité de soufre et de sulfure d'arsenic. Lorsqu'on est parvenu à le débarrasser de la totalité des sels ammoniacaux dont il est imprégné, on le reçoit sur un filtre pesé : on fait sécher à 100 degrés ; on pèse de nouveau.

On détermine ensuite le soufre contenu, en opérant sur 1 gramme de la matière, et on calcule l'arsenic par différence.

[1] La séparation du plomb d'avec le tellure et l'étain présente des difficultés encore plus grandes : on n'obtient le sulfure de plomb suffisamment pur qu'après la troisième, et quelquefois même après la quatrième précipitation par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque.

Digitized by Google

Silicates de plomb. — La séparation de la silice et de l'oxyde de plomb ne présente pas des difficultés exceptionnelles.

Supposons qu'il s'agisse d'analyser un silicate de plomb facilement attaquable par les acides. On traite par l'acide azotique le silicate bien porphyrisé : on fait chauffer à 60 ou à 70 degrés jusqu'à ce que l'attaque soit complète ; on évapore lentement à sec ; on maintient le résidu desséché à une température un peu inférieure à 100 degrés pendant vingt-quatre heures ; on traite ensuite le résidu par l'acide azotique faible, en faisant chauffer modérément : on lave à l'eau bouillante la partie insoluble.

La liqueur acide contient la majeure partie du plomb à l'état d'azotate ; la silice reste indissoute, ordinairement mélangée d'une petite quantité de bioxyde de plomb. On reconnaît aisément la présence du bioxyde par la coloration de la silice.

Lorsque la silice est blanche, on la reçoit sur un filtre ; on sèche, on calcine et on pèse, en prenant les précautions ordinaires.

Lorsque la silice est colorée, ce qui démontre la présence du bioxyde de plomb, il faut la traiter par l'acide chlorhydrique un peu concentré, et chauffer pendant quelques heures, afin de dissoudre l'oxyde métallique. Après ce traitement, on lave la silice ; on la pèse après calcination.

Le plomb se trouve soit en totalité dans la liqueur azotique, soit en partie dans cette liqueur, et en partie en dissolution dans l'acide chlorhydrique.

Lorsque la liqueur azotique renferme la totalité du plomb, on ajoute un faible excès d'acide sulfurique, on évapore à sec, on calcine le résidu au rouge sombre dans une capsule de porcelaine pesée d'avance ; on pèse le sulfate neutre de plomb dans la capsule.

Lorsqu'on a été forcé de traiter la silice par l'acide chlorhydrique, on réunit les deux liqueurs acides ; on précipite le plomb par l'ammoniaque et par le sulfhydrate ; on pèse le plomb à l'état de sulfure, desséché à 100 degrés.

Oxyde de plomb et alcalis. — Dans l'analyse des produits d'art qui contiennent de l'oxyde de plomb et des alcalis, on est généralement conduit à une liqueur chlorhydrique renfermant, avec l'oxyde de plomb et les alcalis, un peu d'alumine, de chaux, d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse. Nous ne nous occuperons ici que de la détermination du plomb.

Digitized by Google

On fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide, chauffée à 100 degrés lorsque cela est nécessaire pour empêcher la cristallisation du chlorure de plomb : on étend avec de l'eau froide jusqu'à ce que le plomb soit précipité à l'état de sulfure noir; on continue à faire arriver l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur froide en soit saturée.

On laisse le sulfure se rassembler, on le lave à plusieurs reprises par décantations : on le fait passer sur un filtre et on achève le lavage à l'eau bouillante; on pèse ensuite le plomb à l'état de sulfate ou à l'état de bioxyde, suivant qu'il est possible ou impossible de détacher du filtre la majeure partie du précipité.

La présence des alcalis, de la chaux, etc., dans la liqueur chlorhydrique n'a pas d'autre effet que d'augmenter les difficultés et la longueur des lavages.

Plomb et nickel. — On peut effectuer par plusieurs méthodes la séparation du plomb d'avec les métaux tels que le cuivre, le zinc, le cobalt, le nickel, qui sont précipités en totalité ou en partie par l'hydrogène sulfuré, agissant sur des liqueurs acides très-étendues.

Nous décrirons seulement deux procédés, en prenant pour exemple une dissolution chlorhydrique contenant très-peu d'acide azotique, renfermant du plomb et du nickel.

On peut utiliser pour la séparation l'insolubilité dans l'eau du sulfate de plomb chauffé au rouge sombre, ou bien l'insolubilité du carbonate de plomb dans l'ammoniaque.

Premier procédé. — On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide, en opérant comme nous l'avons dit précédemment pour le cas d'une liqueur chlorhydrique contenant seulement du plomb. On obtient un précipité de sulfures de plomb et de nickel; une partie de ce dernier métal reste en dissolution. On lave le précipité par décantations. On conserve les liqueurs décantées (après avoir expulsé l'hydrogène sulfuré par la chaleur, et séparé le soufre) jusqu'à ce qu'on ait complété la séparation du plomb et du nickel.

On fait passer les sulfures dans une capsule de porcelaine; on les attaque par l'acide azotique faible; on ajoute un peu d'acide sulfurique; on évapore lentement à sec, et on fait chauffer progressivement jusqu'au rouge sombre; on maintient la capsule

Digitized by Google

à ce degré de chaleur tant qu'on voit se dégager des vapeurs blanches d'acide sulfurique.

Après refroidissement, on traite les sulfates par l'eau, et on les lave par décantations. Il est impossible d'obtenir des liqueurs parfaitement claires, aussi est-il nécessaire de les faire toutes passer sur un filtre. Lorsque l'eau ne paraît plus dissoudre du sulfate de nickel, on ajoute dans la capsule quelques gouttes d'acide sulfurique, et on recommence l'évaporation à sec, la calcination au rouge sombre, et le traitement par l'eau.

A la suite de ces opérations, le sulfate de nickel est entièrement dissous, mais le sulfate de plomb n'est pas resté nettement insoluble ; la dissolution dans l'eau contient donc un peu de sulfate de plomb avec le sulfate de nickel, tandis que la partie insoluble n'est composée que de sulfate de plomb.

On ajoute à la dissolution des sulfates de l'ammoniaque en excès et un peu de carbonate d'ammoniaque ; on fait chauffer à 100 degrés pendant quelques minutes ; on laisse ensuite la liqueur se refroidir. Le plomb contenu dans la dissolution est entièrement précipité à l'état de sulfate et de carbonate : la liqueur ammoniacale ne contient plus que le nickel.

On lave par décantations le précipité, toujours très-faible, qui a été produit par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque ; on le reçoit sur le filtre qui a déjà servi pour les lavages des sulfates calcinés. On fait sécher le filtre, on brûle le papier dans une petite capsule de porcelaine exactement tarée ; on ajoute aux cendres le sulfate de plomb indissous par l'eau, resté dans la première capsule : on imprègne la matière d'acide sulfurique ; on chauffe très-progressivement au rouge sombre, et on pèse après refroidissement.

On réunit les deux liqueurs, chlorhydrique et ammoniacale, qui renferment le nickel ; on ajoute de l'ammoniaque en quantité suffisante pour dissoudre la totalité du nickel, on acidule par l'acide acétique, et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré : on pèse le nickel à l'état de protosulfure. (Chap. XII.)

Dans les opérations très-longues qui précèdent la pesée du sulfate de plomb, il est très-difficile de ne pas perdre une quantité appréciable de plomb. Le procédé de séparation que nous venons de décrire est donc pénible et en même temps défectueux.

Second procédé. — On sature les acides par l'ammoniaque ; on

Digitized by Google

ajoute un faible excès de carbonate d'ammoniaque ; on fait chauffer pendant une heure environ à 100 degrés ; on verse dans la liqueur une nouvelle quantité d'ammoniaque ; on laisse en repos pendant vingt-quatre heures. Le plomb est alors entièrement précipité à l'état de carbonate ; le nickel est en totalité dissous grâce à l'excès d'ammoniaque.

On décante la liqueur claire, on la remplace par de l'eau contenant un peu d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque ; on porte à l'ébullition, et on laisse refroidir après addition d'une nouvelle quantité d'ammoniaque. On répète ces opérations trois ou quatre fois, ou même davantage, lorsque les deux oxydes sont en poids un peu forts : on peut se contenter de deux décantations quand l'un des deux oxydes est en faible proportion.

On fait passer le carbonate de plomb sur un filtre ; on achève de le laver avec de l'eau très-légèrement ammoniacale ; on fait sécher à 100 degrés ; on sépare le mieux possible le précipité du papier ; on brûle ce dernier seul dans une capsule de porcelaine exactement tarée ; on ajoute le précipité aux cendres du filtre, et on fait chauffer progressivement jusqu'à fusion. On pèse la litharge dans la capsule.

Pour doser le nickel, on acidifie légèrement la liqueur ammoniacale par l'acide acétique ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, et on pèse le nickel à l'état de sulfure, calciné au rouge à l'abri du contact de l'air.

Ce procédé de séparation est assez simple ; il conduit à des nombres suffisamment exacts lorsqu'il est appliqué avec les précautions convenables. Tout le plomb est précipité, tout le nickel est dissous lorsqu'on n'emploie pas un excès de carbonate d'ammoniaque, et lorsqu'on prolonge les lavages à l'eau ammoniacale.

Nous signalerons une cause d'erreur qui peut prendre de l'importance dans certains cas, notamment lorsque la liqueur proposée renferme un poids assez fort d'oxyde de plomb. Dans la précipitation du plomb par le carbonate d'ammoniaque, après saturation des acides par l'ammoniaque, il se dépose presque toujours une certaine quantité de chlorure de plomb, et ce composé n'est ensuite détruit que très-lentement et très-incomplétement par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque pendant les lavages. Une partie de ce chlorure se volatilise pendant la

Digitized by Google

calcination du carbonate de plomb ; une autre partie reste dans la litharge. La pesée de la litharge donne donc un nombre incertain, puisqu'elle peut être affectée de deux erreurs de signes contraires.

Cette difficulté ne se présente pas lorsque la liqueur proposée contient seulement de l'acide azotique.

On peut éviter la cause d'inexactitude dont nous venons de parler, en dosant le plomb à l'état de bioxyde. On introduit le filtre et le carbonate de plomb dans une fiole contenant une dissolution un peu concentrée de potasse ; on fait chauffer à l'ébullition, et on fait arriver du chlore jusqu'à saturation de l'alcali : le plomb est alors entièrement précipité à l'état de bioxyde. On lave cet oxyde par décantations ; on le fait passer sur un filtre pesé ; on le pèse sur le filtre après dessiccation à 100 degrés.

Plomb. — Zinc. — Fer. — Nous avons déjà tracé (chap. XIV) la marche qu'il convient de suivre pour la séparation de ces trois métaux ; mais nous devons donner ici plus de détails sur les précautions qu'il faut prendre pour obtenir dans les dosages une exactitude suffisante.

Nous supposons que les métaux sont dissous dans l'acide chlorhydrique, ou dans l'eau régale contenant très-peu d'acide azotique, et que le plomb est en proportion dominante. Plusieurs méthodes peuvent être employées, nous en donnerons seulement deux.

Première méthode. — On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide, en prenant les précautions précédemment indiquées, nécessaires pour la précipitation totale du plomb : on lave le précipité avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre.

La liqueur acide renferme la totalité du fer, et une partie seulement du zinc ; le précipité est un mélange de sulfures de plomb et de zinc, et de soufre libre.

Traitement de la liqueur acide.

On fait chauffer la liqueur à 100 degrés pour expulser l'hydrogène sulfuré ; on filtre pour séparer le soufre ; on ajoute de l'acide azotique et on porte à l'ébullition. Lorsque le fer est entièrement à l'état de peroxyde, on verse de l'ammoniaque en excès, et on fait chauffer à l'ébullition. Le précipité produit par l'ammoniaque contient la totalité du fer, et une petite quantité d'oxyde

Digitized by Google

de zinc : la plus grande partie du zinc reste dans la liqueur ammoniacale.

On lave le précipité avec de l'eau contenant un peu d'ammoniaque : on le dissout dans l'acide azotique ; on évapore à siccité ; on fait chauffer le résidu à 180 degrés environ, pendant un temps assez long pour que l'azotate de fer soit entièrement décomposé : on traite le résidu par l'azotate d'ammoniaque. Le peroxyde de fer reste seul indissous ; on le pèse après lavage, dessiccation et calcination.

On réunit la dissolution de l'azotate de zinc dans l'azotate d'ammoniaque à la liqueur ammoniacale qui contient une autre partie du zinc.

Traitement du précipité.

On sépare autant que possible les sulfures du filtre, on brûle le papier seul dans une capsule de porcelaine ; on traite les cendres et les sulfures par l'eau régale très-faiblement azotique ; lorsque les métaux sont dissous, on sépare le soufre par filtration ; on précipite le plomb par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque ; on pèse le plomb à l'état de peroxyde, ainsi que nous l'avons indiqué en décrivant la séparation du plomb et du nickel.

On réunit la liqueur ammoniacale à celle qui contient le reste du zinc. On précipite le zinc à l'état de sulfure, et on transforme le sulfure en oxyde par grillage sous le moufle ; on pèse l'oxyde de zinc.

Seconde méthode. — On verse de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque dans la liqueur acide ; on fait chauffer à l'ébullition pendant une heure ou deux ; on ajoute un faible excès d'ammoniaque ; on laisse en repos pendant vingt-quatre heures ; on lave ensuite le précipité avec de l'eau ammoniacale, par décantations et sur un filtre.

Le précipité renferme la totalité des oxydes de plomb et de fer, une partie seulement de l'oxyde de zinc ; la liqueur ammoniacale ne contient qu'une portion de l'oxyde de zinc. On conserve cette liqueur jusqu'à ce qu'on ait séparé l'oxyde de zinc contenu dans le précipité.

Traitement du précipité.

On fait sécher le filtre à 100 degrés ; on brûle le papier seul dans une petite capsule de porcelaine, dans laquelle on place ensuite le précipité ; on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu, et on laisse l'acide agir à une douce chaleur pendant vingt-quatre

Digitized by Google

heures. On évapore à sec et on porte la capsule au rouge sombre, de manière à expulser l'acide sulfurique en excès, et à amener à l'état neutre les sulfates de plomb et de zinc.

On traite les sulfates par l'eau; on lave la partie insoluble seulement par décantations, en faisant passer les liqueurs sur un filtre. Après quelques lavages, on imprègne la partie insoluble avec un peu d'acide sulfurique ; on recommence l'évaporation à sec, la calcination au rouge sombre et les lavages à l'eau pure ; on fait passer la matière indissoute sur un filtre; on achève le lavage avec de l'eau bouillante.

La dissolution contient le sulfate de zinc, un peu de sulfate de plomb et de sulfate de peroxyde de fer; la matière insoluble renferme le majeure partie du sulfate de plomb et du peroxyde de fer à l'état de sous-sulfate; elle ne retient plus une quantité appréciable d'oxyde de zinc. On traite la dissolution par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque ; le précipité, bien lavé avec de l'eau ammoniacale, est réuni aux sulfates insolubles.

Le zinc est alors en totalité [1] dans deux liqueurs ammoniacales ; on réunit ces deux liqueurs, et on précipite le zinc à l'état de sulfure; on pèse le zinc à l'état d'oxyde.

Les sulfates insolubles sont séchés à 100 degrés ; séparés autant que possible du papier ; ce dernier est brûlé seul dans une capsule de porcelaine. Les cendres du filtre et les sulfates sont dissous dans l'acide chlorhydrique; le plomb est précipité par l'hydrogène sulfuré avec les précautions précédemment indiquées; le sulfure de plomb est transformé en sulfate, et le plomb est pesé à l'état de sulfate neutre calciné au rouge sombre.

Quant au fer, qui est seul contenu dans la liqueur acide, il faut, pour le doser, expulser l'hydrogène sulfuré par la chaleur, séparer le soufre par filtration, peroxyder le fer par l'action de l'acide azotique, précipiter le peroxyde de fer par l'ammoniaque et peser le peroxyde après l'avoir calciné à une température très-élevée.

On est quelquefois très-embarrassé pour dissoudre complétement dans l'acide chlorhydrique les sulfates insolubles dans l'eau, lorsqu'il s'agit de doser un poids un peu fort de plomb ; il faut alors modifier un peu les dernières opérations.

[1] Le précipité produit par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque est, en général, très-peu volumineux; on néglige la faible quantité d'oxyde de zinc qu'il retient encore.

Digitized by Google

Après avoir séparé les sulfates du filtre et brûlé le papier, on mélange intimement les cendres et les sulfates avec quatre parties de carbonate de soude; on fait chauffer jusqu'à fusion dans un creuset de platine et sous le moufle.

Après refroidissement, on traite par l'eau; on lave longtemps à l'eau bouillante, et seulement par décantations, la matière insoluble, qui contient la totalité des oxydes de fer et de plomb. On dissout alors les oxydes dans l'acide chlorhydrique; on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré; on pèse ensuite, comme nous venons de le dire, le plomb à l'état de sulfate et le fer à l'état de peroxyde.

Observations. — Ces deux méthodes sont d'une application délicate, et ne permettent pas d'obtenir beaucoup d'exactitude dans le dosage du plomb; on arrive ordinairement à un nombre trop faible; les causes principales de perte sont les suivantes:

1° on n'arrive presque jamais à précipiter rigoureusement tout le plomb par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque;

2° dans la combustion des filtres auxquels adhère une quantité très-notable de sulfure, de sulfate ou de carbonate de plomb, il y a toujours perte par volatilisation.

Ces deux causes de perte ont une importance plus ou moins grande suivant l'habileté de l'opérateur; mais les pertes ne sont jamais négligeables.

Plomb et cadmium. — Deux procédés peuvent être employés pour la séparation du plomb et du cadmium; l'un d'eux est fondé sur l'insolubilité dans l'eau du sulfate de plomb calciné au rouge sombre; dans l'autre procédé on utilise la solubilité du cyanure de cadmium dans une dissolution un peu concentrée de cyanure de potassium.

Le premier procédé doit être préféré lorsque les deux métaux sont contenus dans une liqueur acide; le second ne peut être appliqué facilement qu'aux dissolutions neutres.

Premier procédé. — On précipite les deux métaux ensemble par l'hydrogène sulfuré; on lave les sulfures par décantations; on les fait passer dans une capsule de porcelaine exactement pesée. On attaque les sulfures par l'acide azotique étendu; on ajoute un très-faible excès d'acide sulfurique; on évapore lente-

Digitized by Google

ment à sec ; on porte très-progressivement au rouge sombre, et on chauffe assez longtemps pour expulser tout l'acide en excès. On pèse après refroidissement. On obtient ainsi la somme des poids des sulfates neutres de plomb et de cadmium.

On traite les sulfates par l'eau ; on lave très-longtemps le sulfate de plomb à l'eau bouillante, par décantations et sur un filtre. Par ces lavages prolongés on arrive assez bien à dissoudre la totalité du sulfate de cadmium, mais on dissout en même temps une quantité fort appréciable de sulfate de plomb.

On traite la dissolution par l'ammoniaque en grand excès ; on bouche la fiole afin d'empêcher le contact de la liqueur ammoniacale avec l'air atmosphérique, qui contient toujours de l'acide carbonique. Après vingt-quatre heures de repos, le plomb est presque entièrement précipité. On décante la liqueur, on fait passer le précipité sur un filtre et on le lave rapidement avec de l'eau faiblement ammoniacale.

Dans la liqueur, qui ne contient plus que du cadmium, on précipite ce métal à l'état de sulfure ; on lave le précipité par décantations ; on le fait passer dans une capsule de porcelaine pesée d'avance ; on transforme le sulfure en sulfate, et on pèse le cadmium dans la capsule, à l'état de sulfate neutre calciné au rouge sombre.

On conclut par différence le poids du sulfate de plomb, et on calcule les proportions des deux métaux d'après les poids des deux sulfates. Il serait d'ailleurs assez facile de peser directement le sulfate de plomb ; mais cette vérification est rarement nécessaire.

Second procédé. — Nous supposons que la liqueur proposée est neutre et un peu étendue. On verse dans cette liqueur une dissolution concentrée de cyanure de potassium en quantité suffisante pour que le cyanure de cadmium soit entièrement redissous ; on lave le cyanure de plomb, qui reste insoluble, d'abord avec de l'eau chargée de cyanure alcalin, ensuite avec de l'eau pure.

Le précipité se rassemble avec netteté, il est possible de faire le lavage exclusivement par décantations. On fait passer le précipité dans une petite capsule exactement pesée ; on la place sous une cheminée tirant bien ; on ajoute un petit excès d'acide sulfurique, et on fait chauffer doucement jusqu'à ce que le cyanure

Digitized by Google

de plomb soit entièrement décomposé ; on porte ensuite très-lentement au rouge sombre; on pèse le sulfate neutre de plomb.

Pour déterminer le cadmium, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans les liqueurs décantées ; le cadmium est entièrement précipité à l'état de sulfure. Le précipité étant produit dans des liqueurs qui renferment une proportion considérable de cyanure de potassium, il est bien difficile de lui enlever complétement par des lavages prolongés la totalité des sels alcalins dont il est imprégné. Il faut le laver trois ou quatre fois par décantations, le redissoudre dans l'acide chlorhydrique concentré, et recommencer la précipitation par l'hydrogène sulfuré, ainsi que les lavages par décantations. On transforme le sulfure en sulfate, et on pèse le cadmium à l'état de sulfate neutre.

§ 3. — Minéraux et minerais.

Les espèces minérales du plomb sont très-nombreuses; elles existent dans un très-grand nombre de localités : plusieurs d'entre elles sont très-abondantes et sont exploitées comme minerais.

Nous examinerons seulement les plus importantes : les *oxydes;* le *carbonate;* le *chlorure;* l'*aluminate;* le *sulfure;* le *sulfate;* les *séléniures;* le *phosphate;* l'*arséniate;* l'*arséniure*.

OXYDES DE PLOMB.

On a signalé dans un petit nombre de localités l'oxyde de plomb jaune et l'oxyde rouge.

Oxyde jaune. — L'oxyde jaune a été trouvé principalement au Mexique, à proximité des volcans, le *Popocatapetl*, le *Iztaccitual*, etc., et dans les provinces de *Chihuahua* et *Cohahuila*.

Les échantillons provenant d'Europe paraissent être des produits d'anciennes usines. L'oxyde de plomb du Mexique est en petites masses à texture lamellaire, d'une couleur variable du jaune de soufre au jaune-citron : sa densité est de 8,00. Ses propriétés chimiques sont celles de l'oxyde de plomb fortement chauffé, mais non fondu.

On a trouvé dans les échantillons analysés jusqu'à présent une

Digitized by Google

petite quantité d'acide carbonique, d'oxyde de fer, de chaux, de quartz, et de 87 à 92 pour 100 de protoxyde de plomb pur. La proportion de l'acide carbonique varie de 3 à 4 pour 100.

Oxyde rouge. — L'oxyde rouge existe en couches très-minces, ou plutôt en croûtes, aux affleurements d'un assez grand nombre de gisements de minerais de plomb ; il est évidemment un produit de l'altération de ces minerais par les agents atmosphériques.

On l'a signalé dans le duché de Bade, en Westphalie, en Angleterre, en Amérique, etc. Il est terne, à texture terreuse, d'un rouge plus ou moins vif : sa densité est de 8,94. Sa composition est un peu variable ; elle se rapproche beaucoup de celle du minium qu'on prépare dans plusieurs usines. Ses propriétés chimiques sont également celles du minium.

Dans les divers échantillons qui ont été analysés, on n'a trouvé qu'une très-faible proportion d'acide carbonique, d'oxyde de fer et de chaux.

CARBONATE DE PLOMB.

Le carbonate de plomb se présente en cristaux, en masses cristallines, en masses à texture compacte, terreuse, concrétionnée. Tantôt il se trouve à la partie supérieure des gisements de galène, tantôt il remplit des amas puissants qui ne renferment pas de sulfures métalliques.

D'après l'étude des gîtes assez nombreux dans lesquels le carbonate de plomb a été rencontré, on doit distinguer :

1° Le carbonate provenant de l'altération sur place de la galène ; 2° le carbonate produit par l'altération de la galène, suivie d'un transport à une distance plus ou moins grande ; 3° le carbonate natif, déposé par les eaux minérales dans la position où il se trouve actuellement ; 4° le carbonate natif imprégné de matières bitumineuses.

1° Le carbonate provenant de l'altération de la galène par les agents atmosphériques se trouve à la partie supérieure de tous les gisements dans lesquels les eaux de la surface ont pu pénétrer jusqu'à une certaine profondeur.

L'altération est quelquefois complète, la galène est entièrement transformée en carbonate ; mais dans la plupart des gîtes, la

Digitized by Google

transformation du sulfure est seulement partielle, le carbonate se trouve en cristaux plus ou moins nets déposés sur la galène non décomposée, ou bien en masses à texture terreuse dont le centre est de la galène inaltérée.

La galène est presque toujours accompagnée de blende, de pyrite de fer, de pyrite de cuivre, de gangues terreuses, telles que le quartz, le carbonate de chaux, l'argile.

La blende et les pyrites ont été altérées bien avant la galène ; les produits de leur altération sont encore en partie mélangés avec le carbonate et avec le sulfate de plomb résultant de l'action des agents atmosphériques sur la galène.

Les gangues de quartz et d'argile résistent généralement à l'altération : le carbonate de chaux est partiellement transformé en sulfate ; mais ce dernier sel est dissous par les eaux, et généralement entraîné à une distance assez grande.

En considérant l'action des eaux de surface, chargées d'air et d'acide carbonique, quelquefois de chlorures et de phosphates, on peut comprendre les grandes diversités de composition que présentent les minerais altérés. Tantôt le carbonate est en cristaux presque isolés et presque purs, tantôt en cristaux encore isolés, mais contenant en mélange intime du sulfate, du chlorure ou du phosphate de plomb, des carbonates de zinc et de cuivre. Dans d'autres conditions, le carbonate terreux est mélangé avec de la calamine, avec de l'oxyde de fer, avec du sulfate, du chlorure, du phosphate de plomb, avec de la galène non altérée, avec les gangues, calcaires quartzeuses ou argileuses.

On a trouvé dans des cristaux très-nets des proportions presque définies de carbonate et de sulfate de plomb, de carbonate et de chlorure de plomb, de carbonate de plomb et de carbonate de cuivre ; on a rapporté ces cristaux à des espèces distinctes.

L'origine est toujours la même : les minéraux se sont formés par suite de l'altération lente des sulfures métalliques, et nous comprenons toutes les espèces minérales sous la désignation générale de *carbonate de plomb*.

Le carbonate de plomb pur et cristallisé est blanc, un peu translucide; les faces des cristaux présentent un éclat particulier, adamantin, résineux ou perlé. Sa dureté est à peu près égale à celle du carbonate de chaux; mais les cristaux sont généralement très-fragiles : leur densité varie de 6,465 à 6,480.

Digitized by Google

La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 117° 14′.

Les formes les plus ordinaires sont : le prisme à six faces presque régulier, très-allongé ; le prisme à six faces très-plat ; la double pyramide triangulaire. Les cristaux allongés en aiguilles sont quelquefois groupés en faisceaux, ou accolés en baguettes cannelées.

Les cristaux qui contiennent du chlore sont moins blancs que les cristaux de carbonate pur ; ils ont presque toujours une teinte jaune ou verdâtre ; ils sont un peu moins durs, très-friables ; leur densité est de 6,05 à 6,305. Les facettes des cristaux sont un peu bombées, ce qui rend presque toujours la mesure des angles assez incertaine.

Les cristaux contenant du sulfate de plomb ont presque tous une teinte grise ou verdâtre ; ils sont ordinairement en aiguilles aplaties et portent de très-nombreuses modifications ; leur forme primitive n'est pas encore bien déterminée. Ils sont moins durs que les cristaux de carbonate pur ; leur densité varie de 6,266 à 7,00.

La présence du sulfate se reconnaît aisément : lorsqu'on attaque le minéral par l'acide azotique étendu, on obtient un résidu blanc, qui se dissout ensuite avec lenteur.

L'aspect du plomb carbonaté terreux est très-variable dans les divers gisements ; il dépend de la nature des minerais sulfurés qui ont été altérés, et des conditions dans lesquelles l'altération a été produite. Sa couleur varie du blanc au brun rougeâtre ; sa texture est tantôt compacte, tantôt cloisonnée ; il est quelquefois très-friable et se réduit en sable sous la pression des doigts. Dans quelques gisements, le carbonate de plomb a la dureté de la craie ; sa densité est rarement inférieure à 6,00.

Les plus beaux échantillons de carbonate de plomb cristallisé proviennent de *Leadhills*, en Ecosse ; de *Johanngeorgenstadt*, en Allemagne ; de *Clausthal*, dans le Harz ; de *Bleyberg*, en Carinthie ; de *Prizbram*, en Bohême, etc.

Les cristaux contenant du sulfate proviennent principalement des mines de *Leadhills*. Les cristaux qui renferment du chlore ont été trouvés dans les mines de *Crawford* (Derbyshire), dans les exploitations d'*Elgin* (Ecosse) et dans quelques mines du Cornouailles.

Digitized by Google

Le carbonate à texture compacte ou terreuse existe à la partie supérieure de tous les filons ou des amas de galène, dans lesquels les eaux de la surface ont pu pénétrer avec facilité ; il est principalement abondant dans les gisements qui contiennent de la blende.

Nous citerons quelques exemples de la composition du carbonate de plomb cristallisé, pur ou contenant du chlorure et du sulfate de plomb. Nous ne donnerons pas de résultats d'analyse pour les minerais terreux, dont la composition présente trop d'irrégularité.

	Bleyberg.	Prizbram.	Matlock.	Matlock.
Oxyde de plomb.....	83,56.....	83,52.....	36,50.....	48,22
Acide carbonique.....	16,44.....	16,40.....		
Chlorure de plomb....	»	»	63,50.....	51,78
	100,00	99,92	100,00	100,00

	Leadhills.			
Carbonate de plomb...	71,00.....	72,70.....	32,80.....	46,90
Carbonate de cuivre...	»	»	11,40.....	»
Sulfate de plomb.....	28,70.....	27,30.....	55,80.....	53,10
	99,70	100,00	100,00	100,00

2° Le carbonate de plomb provenant de l'altération des minerais sulfurés, suivie de transport à une distance plus ou moins grande par les eaux chargées d'acide carbonique, n'a encore été signalé que dans un très-petit nombre de localités. On en exploite d'assez beaux gisements dans le nord de l'Espagne. Le carbonate de plomb et la calamine, ayant évidemment la même origine, ont rempli des cavités irrégulières et de toutes dimensions dans les terrains calcaires.

Les deux minerais sont quelquefois séparés, et constituent des amas différents, et parfois ils sont intimement mélangés dans des proportions très-variables.

Le carbonate de plomb est parfaitement blanc, compacte et terreux ; il est d'une faible dureté ; sa densité est de 6,40 à 6,35. La composition de ce minerai est assez variable, mais généralement peu complexe ; il contient, comme matières étrangères en mélange intime, de l'argile, du carbonate de chaux, de l'hydro-carbonate de zinc ; il ne renferme que très-rarement de l'oxyde de fer.

Digitized by Google

Les minéraux et minerais carbonatés, provenant de l'altération de la galène, contiennent ordinairement très-peu d'argent.

3°-4° Le carbonate de plomb natif se présente en amas assez puissants dans un petit nombre de localités ; un magnifique gisement a été exploité dans ces dernières années auprès de *Stolberg* (Prusse Rhénane), à la mine de *Diepelinchen*.

Le minerai est à texture cristalline ou compacte ; il présente à la cassure un éclat gras ou nacré. Sa couleur est très-variable ; tantôt il est blanc, ou d'un blanc un peu grisâtre ; tantôt il est d'un gris foncé, ou même presque noir.

La coloration grise ou noire est due quelquefois au mélange intime d'une faible proportion de sulfure d'argent ou de galène ; mais elle provient fréquemment de matières bitumineuses dont le carbonate de plomb est imprégné.

La densité du minerai est toujours considérable, ordinairement supérieure à 6,00. On reconnaît aisément le carbonate de plomb natif, quelles que soient sa texture et sa couleur, à son poids et à l'éclat particulier que présente la cassure.

La composition du carbonate de plomb natif n'offre pas, en général, de grandes variations dans le même gisement ; les matières étrangères intimement mélangées avec le carbonate sont : le quartz ; l'argile ; le carbonate de chaux ; les matières bitumineuses. Le minerai contient rarement de l'oxyde de fer, de l'hydrocarbonate de zinc, du phosphate et du chlorure de plomb ; mais il est quelquefois accompagné de sulfate de plomb.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, on a reconnu dans quelques minerais la présence d'une faible proportion de galène ou de sulfure d'argent. Le carbonate de plomb natif est presque toujours argentifère.

Analyse. — On ne fait presque jamais dans les usines l'analyse des minerais carbonatés ; on se contente de reconnaître, par l'examen minéralogique, la nature des gangues terreuses et des composés métalliques qui accompagnent le carbonate de plomb ; on détermine par voie sèche la teneur en plomb et en argent.

Les essais par la voie sèche sont préférés aux analyses, d'abord parce que les résultats sont obtenus plus rapidement, ensuite et principalement parce que les teneurs indiquées par les essais se

Digitized by Google

rapprochent bien plus du rendement industriel que les nombres donnés par les analyses.

Il est cependant très-important, pour le traitement des minerais, de connaître assez exactement la nature et la proportion des substances étrangères, et la teneur réelle en plomb. Les résultats donnés par des essais multipliés ne peuvent servir que de termes de comparaison; il faut pouvoir les rapporter à des analyses faites sur des échantillons convenablement choisis.

Nous donnerons deux exemples particuliers : 1° l'analyse d'un échantillon nettement cristallisé, contenant seulement du sulfate et du carbonate de plomb; 2° l'analyse d'un minerai terreux, renfermant du carbonate et du sulfate de plomb, de l'hydrocarbonate de zinc, de l'oxyde de fer, du carbonate de chaux, du quartz et de l'argile.

Premier exemple. — Carbonate cristallisé. — L'analyse d'un échantillon cristallisé ne contenant que du sulfate et du carbonate de plomb exige deux opérations; dans l'une on détermine seulement l'acide carbonique; dans l'autre on dose l'acide sulfurique et l'oxyde de plomb.

Détermination de l'acide carbonique. — Cette détermination est faite par l'une des méthodes que nous avons décrites dans notre premier volume. On obtient un résultat suffisamment exact en traitant 1 gramme du minéral par l'acide azotique, et en faisant passer l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium; on pèse le carbonate de baryte qui est précipité; d'après son poids on calcule l'acide carbonique.

Dosage de l'acide sulfurique et de l'oxyde de plomb. — On fond au creuset de platine, et sous le moufle, 2 grammes du minéral mélangé avec 8 grammes de carbonate de soude pur; on maintient la matière en fusion pendant dix minutes environ, en agitant fréquemment avec la spatule. Après refroidissement, on traite par un volume très-grand d'eau bouillante; on lave à plusieurs reprises la matière insoluble par décantations, en faisant chauffer chaque fois à 100 degrés pendant quelques heures.

La partie insoluble contient tout l'oxyde de plomb; l'acide sulfurique se trouve en totalité dans les liqueurs. Pour doser l'acide sulfurique, on acidifie les liqueurs alcalines par l'acide chlorhydrique; on verse du chlorure de barium; on pèse le sulfate de

Digitized by Google

baryte, après l'avoir lavé, purifié et calciné, avec les précautions que nous avons indiquées précédemment.

Les lavages et la purification du sulfate de baryte, précipité dans une liqueur qui renferme une forte proportion de sels alcalins, exigent beaucoup de temps et d'attention; mais on peut obtenir un dosage très-exact.

On peut obtenir pour le plomb une détermination approximative, en opérant de la manière suivante : on fait passer dans une capsule pesée d'avance la partie insoluble dans l'eau, on fait chauffer jusqu'à fusion de la litharge et on pèse l'oxyde de plomb dans la capsule. En opérant ainsi, on s'expose à une erreur notable.

Il est bien difficile d'enlever à l'oxyde de plomb, même par des lavages très-prolongés, la totalité du carbonate de soude; l'augmentation de poids de la capsule est due à la litharge et à une petite quantité de carbonate alcalin; en prenant cette augmentation de poids comme représentant la litharge, on obtient pour l'oxyde de plomb un nombre trop fort.

L'erreur est faible ou importante, suivant les soins qui ont été apportés dans les lavages.

On écarte cette cause d'inexactitude en pesant le plomb à l'état de sulfure ou à l'état de sulfate.

On dissout, dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique, la partie insoluble dans l'eau; on précipite le plomb par l'ammoniaque et par le sulfhydrate, ou bien par l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on a employé le sulfhydrate, on pèse le plomb à l'état de sulfure desséché à 100 degrés; quand on a précipité le plomb par l'hydrogène sulfuré, on doit transformer le sulfure en sulfate, et peser le sulfate calciné au rouge sombre.

L'analyse étant terminée, on calcule les quantités d'oxyde de plomb qui correspondent, d'après la composition des sels neutres, à l'acide carbonique et à l'acide sulfurique, et on compare la somme de ces deux poids à l'oxyde de plomb donné par les opérations. La différence est ordinairement très-faible, et on peut être alors certain que le minéral contient le sulfate et le carbonate neutres.

On porte au tableau de l'analyse, à côté des nombres obtenus pour les acides et pour l'oxyde de plomb, la proportion du sulfate de plomb calculée d'après le dosage de l'acide sulfurique, et la proportion du carbonate de plomb évaluée par différence.

Digitized by Google

Cette évaluation du carbonate est probablement plus exacte que celle à laquelle on serait conduit par les déterminations de l'acide carbonique et de l'oxyde de plomb, car ces deux dosages ne sont jamais faits très-rigoureusement.

Second exemple. — Minerai carbonaté terreux. — L'analyse comprend plusieurs séries d'opérations : dans la première on évalue ensemble l'eau et l'acide carbonique ; dans la seconde on détermine seulement l'acide sulfurique ; dans la troisième on dose les oxydes métalliques et les gangues terreuses.

Première opération. — On calcine 2 grammes du minerai dans une capsule de porcelaine et sous le moufle ; on constate la perte de poids. La calcination doit être faite à une température assez élevée pour que le carbonate de chaux soit entièrement décomposé. A ce degré de chaleur le minerai entre en fusion parfaite ; il est donc nécessaire d'opérer dans une capsule de porcelaine tarée ou pesée d'avance ; on pèse la matière calcinée dans la capsule elle-même.

Dans cette opération, on n'a pas ordinairement à craindre la décomposition partielle du sulfate de plomb, l'oxyde de ce métal est en proportion assez forte pour retenir la totalité de l'acide sulfurique. Il n'en est pas ainsi dans quelques cas particuliers, par exemple, dans le cas d'un minerai très-pauvre, renfermant beaucoup de quartz et d'argile ; le sulfate de plomb est alors décomposé en partie, et la perte de poids constatée dans la calcination comprend un peu d'acide sulfurique en même temps que l'eau et l'acide carbonique.

L'erreur qui en résulte pour l'eau et l'acide carbonique est généralement faible, et on peut la négliger ; car on ne doit pas attacher beaucoup d'importance à déterminer exactement, dans un minerai pauvre, l'eau et l'acide carbonique. Il serait d'ailleurs facile d'éviter la décomposition partielle du sulfate de plomb, en mélangeant le minerai, avant la calcination, avec un poids connu de litharge récemment fondue et porphyrisée.

La détermination spéciale de l'acide carbonique n'offre pas d'intérêt, et on peut ordinairement se dispenser de la faire. Dans les cas où on pense qu'elle peut avoir quelque utilité, on procède à cette détermination par l'une des méthodes précédemment indi-

Digitized by Google

quées. Nous n'avons aucune observation particulière à présenter à ce sujet.

Seconde opération. — Pour doser l'acide sulfurique, on place de 3 à 4 grammes du minerai porphyrisé dans une fiole contenant une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude pur; on emploie de 5 à 6 parties de carbonate de soude sec pour 1 partie de minerai. On fait chauffer à l'ébullition pendant au moins douze heures. On lave ensuite la matière insoluble par décantations, en ayant l'attention de porter chaque fois le liquide à l'ébullition. On fait ensuite passer la matière sur un filtre, et on achève le lavage à l'eau bouillante.

L'acide sulfurique se trouve en totalité dans les liqueurs décantées et dans les eaux de lavage du filtre. Ces liqueurs ne contiennent pas une quantité appréciable d'oxyde de plomb lorsqu'on a évité de faire agir sur le minerai une proportion trop forte de carbonate alcalin. Si on a employé un grand excès du réactif, par exemple, de 30 à 40 parties, les liqueurs contiennent une notable quantité de carbonate de plomb. La présence du plomb rend le dosage de l'acide sulfurique un peu plus difficile. Il est donc nécessaire de ne pas dépasser la proportion que nous avons indiquée; elle est plus que suffisante pour produire la décomposition totale du sulfate de plomb.

On acidifie les liqueurs alcalines par l'acide chlorhydrique; on verse du chlorure de barium; on lave, on purifie et on pèse le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires.

Troisième opération. — On attaque 3 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique; on lave la partie insoluble avec de l'eau bouillante, acidulée par le même acide. On pèse le résidu après l'avoir calciné; on admet que son poids représente le quartz et l'argile du minerai. Cela n'est pas tout à fait exact, car l'argile est partiellement décomposée par l'acide chlorhydrique; le résidu calciné ne contient que la partie de l'argile qui a résisté à l'acide chlorhydrique, et une fraction de la silice provenant de la partie de l'argile que l'acide a décomposée.

La liqueur acide contient : l'acide sulfurique du sulfate de plomb; un peu de silice et d'alumine de l'argile attaquée; la chaux; l'oxyde de fer; les oxydes de plomb et de zinc. On fait arriver un courant un peu rapide d'hydrogène sulfuré; on étend progressivement d'eau, jusqu'à ce que le sulfure de plomb se précipite

Digitized by Google

avec la couleur noire caractéristique ; on laisse le gaz en excès agir pendant au moins vingt-quatre heures ; on lave le précipité par décantations avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Le précipité contient, à l'état de sulfures, la totalité du plomb et la majeure partie du zinc. Dans les liqueurs acides décantées se trouvent l'alumine, une certaine quantité d'oxyde de zinc, l'oxyde de fer et la chaux. La silice contenue dans la liqueur chlorhydrique est divisée en deux parties ; mais il est impossible d'en tenir compte, et on doit la négliger.

Liqueurs acides.

On sature par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré ; on bouche la fiole et on attend que le précipité soit nettement rassemblé ; on le lave par décantations avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate ; on le fait passer sur un filtre, et on le lave encore pendant un certain temps avec du sulfhydrate très-étendu d'eau. On est obligé de prolonger beaucoup les lavages, à cause de la faible solubilité du sulfate de chaux dans une liqueur ammoniacale.

Le précipité contient le fer et le zinc à l'état de sulfures, l'alumine et un peu de chaux. La majeure partie de la chaux reste en dissolution dans le sulfhydrate. On précipite cette partie de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; on lave le précipité par décantations. La précipitation étant faite dans une liqueur qui contient de l'acide sulfurique, l'oxalate de chaux retient un peu d'acide sulfurique à l'état de sulfate de chaux ou à l'état de sulfate d'ammoniaque. On calcine le précipité ; on dissout la chaux dans l'acide azotique, et on conserve la liqueur jusqu'à ce qu'on ait pu achever le traitement des sulfures.

On traite par l'acide chlorhydrique faible le mélange des sulfures de fer et de zinc, d'alumine et d'aluminate de chaux ; en prolongeant un peu l'action de l'acide et les lavages au contact de l'air avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on arrive aisément à dissoudre la totalité du fer, du zinc, de l'alumine et de la chaux ; il ne reste sur le filtre que du soufre libre. On porte la liqueur acide à l'ébullition pour expulser l'hydrogène sulfuré ; on sépare le soufre par filtration ; on ajoute un peu d'acide azotique, et on fait chauffer à 100 degrés pendant plusieurs heures, de manière à peroxyder le fer.

On verse de l'ammoniaque en excès ; on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale. La liqueur contient une partie de zinc et

Digitized by Google

de la chaux; le précipité renferme l'oxyde de fer, l'alumine, un peu d'oxyde de zinc et de chaux.

On dissout le précipité dans l'acide azotique; on évapore à siccité; on fait chauffer le résidu à 180 degrés environ, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes; on traite le résidu ainsi calciné par une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, en faisant chauffer à 100 degrés. L'oxyde de fer et l'alumine restent seuls insolubles; dans la dissolution se trouvent l'oxyde de zinc et la chaux.

Après avoir lavé la partie insoluble dans l'azotate d'ammoniaque, on la calcine et on la pèse; on ne cherche pas à faire la séparation de l'oxyde de fer et de l'alumine.

On réunit la dissolution à la liqueur ammoniacale, qui renferme également de l'oxyde de zinc et de la chaux; on acidule par l'acide acétique, et on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré. On lave le sulfure par décantations avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré; on conserve le sulfure de zinc, recouvert d'eau saturée d'hydrogène sulfuré, dans une fiole bien bouchée, jusqu'à ce qu'on ait traité les sulfures de plomb et de zinc, qui ont été précipités dans la première liqueur chlorhydrique.

On précipite la chaux dans la liqueur acétique par l'ammoniaque et par l'oxalate d'ammoniaque. Après avoir lavé le précipité par décantations, on le dissout dans l'acide azotique; on réunit cette dissolution à la liqueur azotique qui renferme la majeure partie de la terre alcaline. On précipite de nouveau la chaux par l'ammoniaque et par l'oxalate d'ammoniaque; on calcine l'oxalate, et on pèse la chaux à l'état caustique. La liqueur contient trop peu d'acide sulfurique pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte dans les opérations.

On traite le précipité de sulfures de plomb et de zinc par l'un des procédés que nous avons décrits dans le paragraphe précédent: on fait sécher le filtre à 100 degrés; on sépare autant que possible les sulfures du papier; on brûle ce dernier seul dans une capsule de porcelaine; on réunit les cendres et les sulfures; on traite par l'acide azotique étendu et par l'acide sulfurique; on évapore à sec; on fait chauffer au rouge sombre, et on traite par l'eau. **Précipité de sulfures.**

Après avoir lavé par décantations le sulfate de plomb indissous, on l'imprègne d'acide sulfurique; on répète l'évaporation à sec,

Digitized by Google

la calcination au rouge sombre et le traitement par l'eau. On verse dans la dissolution un peu d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, afin de compléter la séparation des oxydes de zinc et de plomb. On réunit le précipité, après l'avoir lavé, au sulfate de plomb qui n'a pas été dissous par l'eau ; on imprègne la matière avec de l'acide sulfurique ; on évapore à siccité ; on chauffe au rouge sombre, dans une capsule de porcelaine pesée d'avance ; on pèse le sulfate de plomb dans la capsule.

On précipite le zinc par le sulfhydrate d'ammoniaque dans la liqueur ammoniacale ; on lave le précipité par décantations ; on le réunit sur un filtre au précipité de sulfure de zinc qui a été obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la liqueur acétique ; on transforme le sulfure en oxyde par grillage sous le moufle, et on pèse l'oxyde de zinc.

Observations.—La longueur de ces opérations fait comprendre pourquoi, dans les usines, on recule presque toujours devant l'analyse des minerais. Les résultats obtenus ne sont pas très-rigoureux ; mais ils permettent de déterminer avec une approximation bien suffisante les proportions des gangues, du carbonate et du sulfate de plomb, de la calamine et de l'oxyde de fer. Le quartz et l'argile sont pesés ensemble, et leur détermination laisse un peu à désirer sous le rapport de l'exactitude.

On doit toujours faire l'essai du minerai par la voie sèche, peser le plomb obtenu et le soumettre à la coupellation.

La comparaison du rendement à l'essai et de la teneur réelle donnée par l'analyse, en faisant connaître les pertes de plomb qui sont faites dans l'essai, donne des indications très-utiles sur le rendement du minerai au traitement métallurgique. La coupellation du culot de plomb permet de constater la présence de l'argent et de calculer approximativement la teneur en argent du *plomb d'œuvre.*

CHLORURE DE PLOMB.

On connaît deux espèces minérales distinctes : le chlorure de plomb répondant presque exactement à la formule $PbCl$; et l'oxychlorure qui renferme des proportions un peu variables de chlorure et d'oxyde plomb.

Chlorure de plomb.—Ce minéral n'a été signalé qu'au Vésuve, sous forme de petites aiguilles et d'efflorescences blanches re-

Digitized by Google

couvrant la lave. Les aiguilles sont très-fragiles ; elles possèdent un éclat nacré assez vif ; leur densité est de 5,238. Ce minéral est accompagné de chlorure de sodium, de chlorure et de sulfate de cuivre.

Oxychlorure. — Cette espèce minérale a été signalée dans l'ancienne mine de *Cromford,* près de *Matlock,* et à *Mendip Hills* (Sommersetshire) en cristaux prismatiques, un peu transparents, d'une couleur jaunâtre ; ils ont l'éclat adamantin ou perlé. Leur dureté est très-faible ; leur densité varie de 7,10 à 7,21.

D'après les analyses qui ont été faites, plusieurs minéralogistes admettent deux espèces distinctes : l'une provenant de *Cromford,* répondant à la formule $PbCl + PbO$; l'autre, trouvée à *Mendip Hills,* correspondant à la formule $PbCl + 2PbO$. Nous citerons quelques exemples numériques.

	Cromford.	Mendip Hills.	
Chlorure de plomb.....	55,17.....	39,82.....	38,74
Oxyde de plomb.	44,30.....	60,18.....	61,26
Eau hygrométrique.....	0,07.....	»	»
	99,54	100,00	100,00

Analyse. — Ce minéral étant très-rare, on ne peut en consacrer qu'un poids très-faible à l'analyse ; on doit faire toutes les opérations sur la même partie de la matière, sur 1 gramme, ou tout au plus sur 2 grammes.

On détermine d'abord l'eau hygrométrique par dessiccation à 100 degrés ; on mélange ensuite aussi intimement que possible la matière desséchée avec 5 parties de carbonate de soude pur ; on chauffe au creuset de platine et sous le moufle, à la température strictement suffisante pour la fusion.

On maintient les matières fondues pendant dix minutes ; on laisse refroidir, et on traite par un volume considérable d'eau bouillante. L'oxyde de plomb reste seul insoluble ; on le lave à l'eau bouillante ; on le pèse après l'avoir fondu dans une capsule tarée d'avance avec exactitude. D'après le poids de la litharge, on calcule la proportion du plomb.

Pour doser le chlore dans les liqueurs alcalines, on les acidule très-progressivement par l'acide azotique étendu ; on fait chauffer à 25 ou à 30 degrés au plus, jusqu'à ce que l'acide carbonique soit expulsé ; on verse de l'azotate d'argent ; on pèse le chlorure d'ar-

Digitized by Google

gent après l'avoir lavé et desséché avec les précautions que nous avons recommandées dans notre premier volume. On calcule la proportion de chlore d'après le poids du chlorure d'argent.

On peut vérifier de deux manières les nombres obtenus ;

1° En comparant au poids de la matière mise en expérience la somme des poids obtenus pour l'eau hygrométrique, pour le chlore et pour le plomb ;

2° En constatant par le calcul que le chlore et le plomb sont entre eux dans le rapport que représente la formule $PbCl$.

Observations. — Dans les opérations que nous venons de décrire, on est exposé à perdre un peu de chlore pendant la fusion au creuset de platine ; pour le plomb on doit au contraire craindre de trouver un nombre trop fort, car il est très-difficile d'enlever à l'oxyde de plomb la totalité des sels alcalins dont il est imprégné. On peut éviter cette erreur dans le dosage du plomb, en opérant de la manière suivante :

Après avoir lavé longtemps l'oxyde de plomb, on le dissout dans l'acide chlorhydrique ; on précipite le métal à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré ; on transforme le sulfure en sulfate, et on pèse le sulfate neutre, calciné au rouge sombre. En opérant ainsi on perd facilement un peu de plomb : le nombre obtenu pour le métal est probablement un peu faible.

ALUMINATE DE PLOMB.

L'aluminate de plomb a été signalé dans un très-petit nombre de gisements de galène, dans des filons traversant des terrains schisteux, notamment dans la mine de *Huelgoet* (Bretagne). Dans toutes les localités, l'aluminate de plomb paraît être un produit de l'altération par les eaux de surface de la galène et des roches argileuses qui encaissent les filons.

Il se présente en petites masses arrondies, concrétionnées, dont l'apparence est analogue à celle de la gomme au moment où elle découle des arbres. Leur dureté est assez grande ; elles rayent le verre ; leur densité varie de 4, 60 à 4, 90. Leur couleur est d'un jaune verdâtre ou d'un jaune rougeâtre.

L'aluminate de plomb est difficilement dissous par les acides étendus ; il est attaqué très-lentement, mais complétement, par les acides concentrés.

Digitized by Google

La composition de ce minéral est très-irrégulière ; dans quelques échantillons on a trouvé seulement de l'alumine, de l'oxyde de plomb et de l'eau ; dans d'autres échantillons on a constaté la présence de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique, du chlore, et d'une très-petite quantité de chaux et d'oxyde de fer. Nous citerons quelques exemples numériques : les échantillons dont nous donnons les analyses proviennent de Huelgoet.

Oxyde de plomb.....	41,15.....	62,15.....	35,40
Acide phosphorique.....	traces.....	12,05.....	8,06
Acide sulfurique.....	»	0,25.....	0,30
Alumine.....	38,20.....	11,05.....	34,32
Eau.....	18,95.....	6,18.....	18,70
Chlorure de plomb.....	»	8,24.....	2,27
Chaux.....	»	»	0,80
Oxyde de fer.....	»	»	0,20
	98,30	99,92	100,05

Les résultats obtenus pour le premier échantillon démontrent l'existence d'une combinaison définie, contenant l'alumine, l'oxyde de plomb et l'eau ; mais il est impossible d'interpréter les nombres donnés par les deux autres analyses. On n'a aucun motif pour admettre que l'acide phosphorique soit combiné avec l'alumine plutôt qu'avec l'oxyde de plomb, et on doit supposer que les échantillons contiennent, à l'état de mélange, de l'aluminate de plomb hydraté, des phosphates de plomb et d'alumine, du chlorure de plomb, des sulfates de plomb et de chaux, et de l'oxyde de fer.

Analyse. — L'analyse de ce minéral est difficile, et on ne peut obtenir des nombres un peu exacts qu'en opérant sur un poids assez fort de la matière.

On doit faire plusieurs séries d'opérations.

1° *Évaluation de l'eau.* — On mélange intimement 1 gramme du minéral avec 2 grammes de litharge récemment fondue : on place le mélange dans un creuset de porcelaine exactement pesé ; on fait chauffer sous le moufle un rouge vif. On pèse après refroidissement. La perte de poids représente assez exactement l'eau : on ajoute la litharge au minéral pour éviter autant que possible la perte de chlore et d'acide sulfurique.

Il y a cependant encore volatilisation d'une petite quantité du

Digitized by Google

chlorure de plomb, et la perte de poids à la calcination donne pour l'eau un nombre un peu trop fort.

2° *Détermination du chlore et de l'acide sulfurique.* — On fait fondre au creuset de platine, et sous le moufle, 2 grammes du minéral intimement mélangé avec 12 grammes de carbonate de soude. On traite par l'eau après refoidissement. On lave longtemps la partie insoluble avec de l'eau bouillante, par décantations et sur un filtre. L'acide sulfurique et le chlore se trouvent en totalité dans les liqueurs alcalines : on rend ces liqueurs homogènes par l'agitation ; on les divise en deux volumes égaux : dans l'un on dose le chlore en le pesant à l'état de chlorure d'argent ; dans l'autre on détermine l'acide sulfurique en le pesant à l'état de sulfate de baryte.

3° *Dosage de l'acide phosphorique et des oxydes.* — On attaque 2 grammes du minéral porphyrisé par l'acide azotique concentré ; lorsque le minéral est entièrement dissous, on ajoute de l'acide sulfurique en quantité un peu plus grande que celle qui serait nécessaire pour former des sulfates neutres avec toutes les bases. On chauffe la matière de manière à expulser l'acide azotique et l'acide chlorhydrique ; on verse du sulfate d'ammoniaque en dissolution concentrée ; on laisse refroidir, et on ajoute un volume un peu considérable d'alcool.

Lorsqu'on n'a pas employé trop d'acide sulfurique, on obtient la précipitation totale de l'alumine et de la chaux, la précipitation à peu près complète des oxydes de plomb et de fer, à l'état de sulfate double et de sulfates simples, insolubles dans l'alcool. L'acide phosphorique reste dans la liqueur alcoolique, avec un peu d'acide sulfurique, et une très-faible quantité de sulfates de plomb et de fer. On lave le précipité par décantations et sur un filtre avec de l'alcool étendu d'eau.

Liqueur alcoolique. On ajoute de l'eau à la liqueur alcoolique ; on chauffe doucement et longtemps pour expulser l'alcool ; on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré ; on sature par l'ammoniaque les acides et l'hydrogène sulfuré. Le plomb et le fer sont précipités à l'état de sulfures. On lave le précipité avec de l'eau très-légèrement chargée de sulfhydrate ; on dissout les sulfures dans l'acide chlorhydrique un peu concentré ; on conserve cette dissolution pour la réunir plus tard à celle qui contiendra le reste du plomb et du fer.

Digitized by Google

On procède au dosage de l'acide phosphorique dans la liqueur sulfhydrique, en suivant la marche que nous avons tracée à diverses reprises. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique; on expulse l'hydrogène sulfuré par la chaleur; on sépare le soufre par filtration; on verse du sulfate de magnésie ammoniacal et de l'ammoniaque; on pèse l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésie.

Sulfates insolubles.

Les sulfates insolubles dans l'alcool doivent être d'abord séchés à 100 degrés, et séparés du filtre. Le papier est brûlé seul. Les cendres et les sulfates sont soumis à l'action d'une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude, à la température de l'ébullition. Ainsi que nous l'avons déjà recommandé, il est essentiel de ne pas employer plus de 7 à 8 parties de carbonate alcalin, et de laisser les carbonates et les oxydes se déposer dans une liqueur très-étendue. Ces précautions sont rendues indispensables par la solubilité de l'alumine et du carbonate de plomb dans les dissolutions très-concentrées des carbonates alcalins. On lave longtemps la partie insoluble, par décantations, et avec de l'eau bouillante.

On dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique l'alumine, la chaux, l'oxyde de fer et l'oxyde de plomb.

On réunit à cette dissolution la liqueur chlorhydrique, contenant une petite quantité d'oxydes de fer et de plomb, qui a été obtenue dans le traitement de la liqueur alcoolique. On fait arriver un courant un peu rapide d'hydrogène sulfuré; on étend d'eau jusqu'au moment où le sulfure de plomb se précipite avec la couleur noire caractéristique. On reçoit le sulfure de plomb sur un filtre; après l'avoir lavé, on le transforme en sulfate.

D'après le poids du sulfate neutre, on calcule la proportion du plomb. On calcule la fraction du plomb qui entre dans le minéral à l'état de chlorure, en partant du nombre trouvé pour le chlore dans la seconde série d'opérations, et on déduit par différence la quantité de plomb qui doit se trouver à l'état d'oxyde, et la proportion de cet oxyde.

Il ne reste plus à déterminer que l'oxyde de fer, l'alumine et la chaux, qui sont contenus dans la liqueur chlorhydrique.

On expulse l'hydrogène sulfuré, on sépare le soufre; on fait passer le fer à l'état de peroxyde; on verse de l'ammoniaque en grand excès; on fait chauffer à l'ébullition. On lave par décan-

Digitized by Google

tations le précipité produit, qui contient l'alumine, l'oxyde de fer, et une partie de la chaux. On le reçoit sur un filtre; on achève le lavage; on calcine au rouge très-vif, et on pèse.

Le poids obtenu représente assez exactement l'alumine, car l'oxyde de fer et la chaux se trouvent dans le minéral en proportion très-faible. On vérifie du reste ce premier dosage en effectuant la séparation de l'oxyde de fer et de la chaux.

On soumet l'alumine à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge; après refroidissement dans l'hydrogène, on dissout le fer métallique et la chaux par l'acide chlorhydrique extrêmement étendu; on précipite le fer par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque, et la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. On transforme le sulfure de fer en peroxyde, on précipite ce dernier par l'ammoniaque.

On pèse l'oxyde de fer et la chaux après calcination; on corrige le poids de l'alumine d'après les poids obtenus pour la chaux et pour l'oxyde de fer.

On n'a dans ces pesées qu'une partie de la chaux : le reste de la terre alcaline se trouve dans les liqueurs ammoniacales, dont on a séparé, par décantations et par filtration, l'alumine et l'oxyde de fer. On précipite cette partie de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et on pèse la chaux à l'état caustique.

Observations. — La séparation de l'acide phosphorique et de l'alumine n'est pas très-nette, et on ne doit considérer que comme approximatifs les nombres qui sont obtenus pour ces deux corps. Les déterminations les plus certaines sont celles de l'oxyde de fer, de la chaux, de l'acide chlorhydrique et du plomb : ce sont malheureusement celles qui offrent le moins d'importance dans l'analyse de l'aluminate de plomb.

GALÈNE.

La galène se présente en amas et en filons, dans presque tous les terrains et dans tous les pays du monde; les gisements sont exploités dans un grand nombre de localités.

Elle est fréquemment en cristaux assez nets, en veines, en veinules ou en masses puissantes, à texture cristalline, offrant les mêmes clivages que les cristaux; elle est plus rarement en masses

Digitized by Google

grenues ou compactes, dans lesquelles on ne détermine aucun clivage par le choc du marteau.

La galène pure est d'un gris bleuâtre; elle a un bel éclat métallique; elle est très-fragile, cependant on éprouve quelque difficulté à la réduire en poudre impalpable; les lamelles très-fines résistent pendant quelque temps au frottement du pilon; sa densité est de 7,785.

La forme primitive des cristaux est le cube; on trouve dans la nature des cristaux cubiques très-gros et des cristaux très-nets offrant toutes les formes dérivées du cube; les clivages sont très-faciles et parallèles aux faces du cube.

On connaît plusieurs gisements dans lesquels la galène est rigoureusement pure, et n'est mélangée qu'avec une proportion négligeable de sulfure d'argent; elle est accompagnée de gangues terreuses diverses, dont il est assez facile de la séparer par la préparation mécanique.

En général, la galène est irrégulièremenf ou intimement mélangée avec divers sulfures métalliques, blende, pyrites de fer et de cuivre, pyrite arsenicale, cuivre gris, arsenio-sulfure de nickel, sulfure d'antimoine, sulfure d'argent; elle est accompagnée de gangues terreuses ou métalliques, quartz, argile ou silicates, carbonate de chaux, dolomie, sulfate de baryte, spath fluor, oxyde de fer, fer carbonaté.

Il est ordinairement difficile de reconnaître par l'examen minéralogique la présence du sulfure d'antimoine et du sulfure d'argent, quelquefois même celle de la blende; on distingue aisément la nature des gangues et celle de presque tous les sulfures métalliques qui accompagnent la galène.

Dans un très-petit nombre de gisements, la galène est intimement mélangée avec du séléniure de plomb; la présence du séléniure ne peut être mise en évidence que par des opérations chimiques.

Lorsque la galène est accompagnée de sulfures métalliques, le mélange présente les variations les plus grandes dans les diverses parties du même gisement; nous ne pouvons citer aucun exemple numérique qui représente, même approximativement, la composition des minerais.

Analyse. — On fait très-rarement l'analyse de la galène :

Digitized by Google

l'examen minéralogique des minerais, leur rendement à l'essai en plomb et en argent, donnent ordinairement des indications suffisantes pour le traitement métallurgique. Nous décrirons cependant la marche qu'il convient de suivre pour analyser la galène pure et la galène mélangée avec des sulfures métalliques et avec des gangues diverses.

Galène pure. — Nous prendrons pour premier exemple une galène tout à fait pure, ou contenant seulement quelques centièmes de gangue quartzeuse : l'analyse d'un pareil échantillon doit être faite dans le seul but de déterminer la composition du sulfure de plomb.

On met 2 grammes de galène réduite en poudre impalpable dans une dissolution de potasse, contenant de 25 à 30 grammes d'alcali pour un demi-litre d'eau; on fait chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition; on fait arriver un courant de chlore jusqu'à saturation de la potasse. La galène est alors entièrement transformée en peroxyde, qui reste insoluble avec le quartz; le soufre est entièrement à l'état de sulfate de potasse.

On lave à l'eau bouillante, par décantations, le peroxyde de plomb insoluble; on le reçoit sur un filtre pesé d'avance; on achève le lavage à l'eau bouillante; on fait sécher à 100 degrés et on pèse. L'augmentation de poids du papier donne la somme des poids du quartz et du peroxyde de plomb; on dissout le peroxyde dans l'acide chlorhydrique[1]; le quartz seul reste insoluble; on le pèse après l'avoir lavé et calciné. On évalue le peroxyde de plomb par différence.

Cette détermination est suffisante, car on peut peser le quartz avec beaucoup d'exactitude.

Le dosage de l'acide sulfurique a déjà été décrit plusieurs fois; la pesée du sulfate de baryte donne pour le soufre une détermination très-exacte.

Observations. — Le poids du minéral mis en expérience donne une vérification très-nette de l'exactitude des divers dosages. Lorsqu'il y a discordance entre ce poids et la somme des nombres obtenus, on peut l'attribuer soit à ce que les opérations

[1] Pour dissoudre le peroxyde de plomb, on fait agir d'abord l'acide chlorhydrique très-étendu et froid; lorsque la matière n'est pas complétement décolorée par cet acide faible on se sert d'acide chlorhydrique un peu concentré et préalablement chauffé.

Digitized by Google

n'ont pas été faites avec les soins convenables, soit à ce que l'échantillon proposé renferme du séléniure de plomb. Il faut alors recommencer l'analyse, peser de nouveau le peroxyde de plomb avec le quartz, et le quartz seul, et chercher le sélénium dans la liqueur alcaline.

Dans le cas où le sélénium est en quantité appréciable, on en fait le dosage ; on calcule ensuite le soufre par différence, en retranchant du poids du minéral sur lequel on a opéré les poids trouvés pour le quartz, pour le plomb et pour le sélénium.

Galène mélangée de sulfures divers. — Considérons comme second exemple un échantillon de galène, dans lequel l'examen minéralogique a permis de constater la présence de la blende, des pyrites de fer et de cuivre, du cuivre gris, du sulfate de baryte, du quartz et du carbonate de chaux.

Les minerais de cette nature sont fréquemment argentifères, mais on n'a pas à tenir compte de l'argent dans les opérations de l'analyse ; la teneur en argent du minerai est déterminée par un essai spécial, fait par voie sèche.

L'analyse comprend deux séries d'opérations : dans la première, on dose seulement le soufre, en employant comme agents d'oxydation le chlore et la potasse ; dans la seconde, on détermine les gangues, l'arsenic et les métaux. Nous ne décrirons que cette seconde partie de l'analyse.

On attaque 3 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique concentré ; on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique, afin de rendre l'action de l'acide chlorhydrique plus rapide et plus complète, en évitant la formation d'une proportion appréciable d'acide sulfurique. On étend d'un peu d'eau et on filtre ; on lave le filtre et les gangues indissoutes avec de l'eau bouillante, acidulée par l'acide chlorhydrique.

Il est essentiel de prolonger les lavages, afin de dissoudre la totalité du plomb. On fait sécher le filtre ; on brûle le papier et on calcine au rouge sombre les gangues indissoutes ; on pèse ensemble le quartz et le sulfate de baryte.

Avant de continuer les opérations, il convient de s'assurer qu'on a dissous tout le chlorure de plomb.

On verse quelques gouttes de sulfhydrate sur les gangues ; lorsqu'on voit la matière noircir, même très-faiblement, au con-

Digitized by Google

tact du réactif, il faut recommencer l'attaque d'une nouvelle quantité du minerai ; si les gangues restent blanches, on peut admettre que le chlorure de plomb a été dissous en totalité.

Il est ordinairement peu utile de déterminer séparément le quartz et le sulfate de baryte. Lorsque cette détermination est jugée nécessaire, on procède comme nous l'avons indiqué dans notre premier volume : on transforme le sulfate de baryte en carbonate par l'action d'une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude ; on lave la matière insoluble avec de l'eau bouillante ; on dissout le carbonate de baryte dans l'acide chlorhydrique étendu ; on pèse le quartz qui reste seul indissous.

On évalue le sulfate de baryte par différence, ou bien on précipite par l'acide sulfurique la baryte qui est en dissolution dans l'acide chlorhydrique ; on pèse le sulfate de baryte ainsi reproduit, après l'avoir lavé, purifié et calciné.

La liqueur chlorhydrique filtrée, contenant la chaux et tous les oxydes métalliques, laisse déposer en se refroidissant des cristaux de chlorure de plomb ; on fait chauffer à peu près à 100 degrés jusqu'à ce que ces cristaux soient entièrement dissous ; on fait alors arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré ; on ajoute peu à peu de l'eau froide ; comme la liqueur est très-acide [1], on n'obtient la précipitation totale du plomb qu'après addition d'un volume d'eau considérable.

L'hydrogène sulfuré précipite la totalité du plomb, de l'antimoine, du cuivre, une grande partie du zinc et de l'arsenic. Le fer et la chaux restent entièrement dissous avec une partie du zinc et de l'arsenic.

Lorsque le précipité est nettement rassemblé, on décante la liqueur ; on fait passer les sulfures sur un filtre, et on les lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. On fait sécher le filtre à 60 degrés environ ; on sépare les sulfures du papier et on les fait passer dans une fiole, au-dessus de laquelle on place sur un entonnoir le filtre qui retient encore une certaine quantité des sulfures ; on lave le filtre avec du sulfhydrate d'ammoniaque étendu ; on ajoute dans la fiole une certaine quantité de sulfhydrate et on laisse le réactif agir pendant un jour.

[1] La galène contenant du cuivre gris et des sulfures divers, renferme presque toujours du sulfure d'antimoine ; on est obligé d'employer pour l'attaque du minerai une proportion d'acide assez forte pour empêcher la décomposition partielle du chlorure d'antimoine.

Digitized by Google

Le sulfhydrate dissout l'antimoine et l'arsenic, et laisse insolubles les sulfures de plomb, de cuivre et de zinc.

On reçoit les sulfures sur un nouveau filtre ; on les lave avec du sulfhydrate. On fait sécher à 100 degrés les deux filtres qui contiennent les sulfures ; on sépare autant que possible les sulfures du papier ; on brûle ce dernier seul et on réunit les cendres aux sulfures desséchés.

D'un autre côté, on verse de l'ammoniaque dans la liqueur chlorhydrique presque saturée d'hydrogène sulfuré, qui contient le fer, la chaux, un peu de zinc et d'arsenic ; on précipite ainsi le fer et le zinc à l'état de sulfures ; on sépare le précipité par filtration ; on le lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

Les liqueurs filtrées sont traitées par l'acide chlorhydrique ; l'arsenic se dépose à l'état de sulfure, mélangé avec une assez forte proportion de soufre libre ; on lave ce précipité par décantations, et on le fait passer dans le sulfhydrate qui contient la majeure partie de l'arsenic et la totalité de l'antimoine.

La liqueur chlorhydrique filtrée ne contient plus que la chaux ; on la précipite par l'ammoniaque et par l'oxalate d'ammoniaque. On calcine le précipité d'oxalate de chaux, et on pèse la chaux à l'état caustique. On calcule d'après son poids le carbonate de chaux du minerai.

Le dosage de la chaux, après des opérations aussi nombreuses, n'est pas très-rigoureux ; aussi est-il convenable de le contrôler en déterminant l'acide carbonique sur une autre partie du minerai, et en calculant la proportion du carbonate de chaux d'après cette détermination de l'acide carbonique.

Il reste à examiner : 1° le précipité de sulfure de fer et de sulfure de zinc ; 2° les sulfures de plomb, de cuivre et de zinc, insolubles dans le sulfhydrate ; 3° la dissolution des sulfures d'arsenic et d'antimoine dans le sulfhydrate.

1° *Sulfures de fer et de zinc.* — On traite ce précipité encore humide par l'acide chlorhydrique ; on fait agir d'abord l'acide étendu et froid ; on se sert ensuite d'acide concentré et préalablement chauffé.

On fait chauffer la liqueur afin d'expulser l'hydrogène sulfuré ; on sépare le soufre par filtration ; on ajoute de l'acide azotique, et on porte à l'ébullition. On précipite l'oxyde de fer par l'ammoniaque, et on lave l'oxyde avec de l'eau ammoniacale.

Digitized by Google

Lorsque le minerai proposé ne renferme qu'une faible proportion de blende, on peut se contenter d'une seule précipitation par l'ammoniaque pour séparer l'oxyde de zinc du peroxyde de fer. Dans ce cas, on calcine le peroxyde et on le pèse ; on conserve la dissolution ammoniacale jusqu'à ce qu'on ait achevé le traitement des sulfures de plomb, de cuivre et de zinc. Dans le cas contraire, lorsque la galène proposée contient beaucoup de blende, il faut traiter le précipité donné par l'ammoniaque, car il contient probablement une quantité notable d'oxyde de zinc ; on le dissout dans l'acide azotique, et on précipite une seconde fois l'oxyde de fer par l'ammoniaque ; on réunit la seconde liqueur ammoniacale à la première ; on pèse l'oxyde de fer après calcination.

2° *Dissolution dans le sulfhydrate.* — Cette dissolution est quelquefois colorée en brun pour du sulfure de nickel ; les minerais de plomb ne contenant ordinairement qu'une proportion très-faible de ce métal, on peut admettre qu'il se trouve à peu près en totalité dans la dissolution ; il est généralement inutile de chercher à constater la présence du nickel dans les deux précipités de sulfures métalliques. On est, du reste, averti, par l'intensité de la coloration brune du sulfhydrate, de la nécessité de ne pas négliger la partie du nickel qui n'a pas été dissoute par ce réactif.

D'après la marche des opérations, le nickel se trouverait en dissolution avec le zinc. Nous n'insistons pas sur ce cas particulier, afin de ne pas compliquer davantage l'exposé, déjà si long, de l'analyse de la galène. Nous admettons que la dissolution n'est pas colorée en brun, et qu'elle contient seulement l'arsenic et l'antimoine.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu ; on lave longtemps, par décantations, le précipité de soufre libre, de sulfures d'arsenic et d'antimoine ; on le reçoit sur un filtre pesé ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau. Ayant ainsi obtenu la somme des poids du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine, on détermine le soufre sur une partie du précipité, en employant le chlore et la potasse comme agents d'oxydation ; on calcule par différence l'arsenic et l'antimoine ensemble.

Il est quelquefois utile de faire la séparation de ces deux corps ; car ils ne se comportent pas de la même manière dans le traitement métallurgique. On ne distingue que rarement, à la couleur du

Digitized by Google

précipité, lequel des deux sulfures est en proportion dominante.

Nous avons décrit, dans un des chapitres précédents, les diverses méthodes qui peuvent être employées pour séparer et pour doser l'arsenic et l'antimoine. Nous nous bornerons à rappeler que le procédé de séparation le plus simple de l'arsenic et de l'antimoine est le traitement des sulfures par l'acide chlorhydrique un peu concentré, qui dissout seulement l'antimoine.

3° *Sulfures de plomb, de cuivre et de zinc.* — On traite les sulfures par l'acide azotique étendu ; on ajoute un peu d'acide sulfurique ; on évapore lentement à sec, en élevant la température jusqu'au rouge sombre. On met les sulfates en digestion dans l'eau ; on lave par décantations le sulfate de plomb qui reste insoluble. On imprègne ce sulfate d'acide sulfurique ; on recommence l'évaporation, la calcination au rouge sombre, et le traitement par l'eau.

Les sulfates de cuivre et de zinc sont alors entièrement dissous, en même temps qu'une petite quantité de sulfate de plomb ; la majeure partie du sulfate de plomb est insoluble.

On traite la dissolution par l'ammoniaque ; on ajoute un peu de carbonate d'ammoniaque ; on fait chauffer à l'ébullition, et on attend que le plomb soit entièrement précipité. On lave le précipité par décantations avec de l'eau faiblement ammoniacale ; on le réunit ensuite au sulfate de plomb qui est resté indissous par l'eau. On imprègne cette matière d'acide sulfurique ; on fait chauffer au rouge sombre dans une capsule en porcelaine pesée d'avance ; on pèse le sulfate de plomb dans la capsule.

Pour déterminer le cuivre et le zinc, on acidifie par l'acide chlorhydrique la liqueur ammoniacale qui renferme les deux oxydes ; on fait arriver de l'acide sulfureux ; on verse du sulfocyanhydrate d'ammoniaque. Le cuivre seul est précipité à l'état de sulfocyanure ; on pèse le cuivre à l'état de sulfure Cu^2S, calciné au rouge sombre, à l'abri du contact de l'air.

On fait chauffer à l'ébullition la liqueur acide, qui ne contient plus que le zinc ; on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate ; on attend que le sulfure de zinc soit nettement rassemblé ; on le lave par décantations avec de l'eau chargée d'un peu de sulfhydrate.

Ce précipité étant imprégné de sulfate d'ammoniaque, qu'il serait difficile d'enlever en totalité par des lavages, on doit le

Digitized by Google

dissoudre dans l'acide chlorhydrique concentré, étendre d'eau, et filtrer pour séparer le soufre libre. On ajoute de l'ammoniaque en excès ; on réunit alors à cette dissolution la liqueur ammoniacale qui a été obtenue dans une autre partie de l'analyse et qui contient le reste du zinc. On précipite le métal à l'état de sulfure par le sulfhydrate ; on lave le sulfure par décantations ; on le transforme en oxyde par grillage sous le moufle ; on pèse l'oxyde de zinc calciné.

Observations. — Les résultats obtenus permettent de calculer la proportion de la galène ; mais, en général, il est impossible de calculer les proportions des autres minéraux, blende, pyrites, etc.... On doit porter seulement au tableau de l'analyse le soufre, l'arsenic, les métaux, et les gangues, quartz, sulfate de baryte et carbonate de chaux.

Lorsque le minerai contient du fer carbonaté, de l'argile ou des silicates hydratés, la somme des résultats obtenus par les divers dosages est inférieure au poids du minerai qui a été soumis à l'analyse ; on n'a plus alors aucune vérification de l'exactitude des divers dosages.

SULFATE DE PLOMB.

Ce minéral existe en cristaux isolés ou groupés, en petites masses concrétionnées ou compactes, à la partie supérieure des gisements de galène, et dans toutes les parties de ces gîtes dans lesquelles les agents atmosphériques ont pu produire l'altération du sulfure de plomb. On ne l'a trouvé en masses un peu considérables que dans un très-petit nombre de localités, notamment dans la mine de *Paillières* (Gard).

Il est fréquemment accompagné de carbonate de plomb, et les deux espèces minérales sont souvent mélangées intimement et dans des proportions à peu près définies. La forme primitive des cristaux de sulfate de plomb pur est le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 103°,42′ ; les clivages sont parallèles aux faces du prisme ; la forme la plus ordinaire est l'octaèdre cunéiforme. Les cristaux sont blancs ; leur éclat est perlé ou adamantin ; ils sont fragiles et d'une faible dureté ; leur densité varie de 6,23 à 6,32.

Le sulfate de plomb à texture concrétionnée et compacte est d'un blanc grisâtre ou d'un jaune brunâtre ; sa cassure est irré-

Digitized by Google

gulière. La composition du sulfate de plomb en masses compactes est très-complexe; il renferme des proportions variables de sulfate et de carbonate de plomb, de sulfate de fer, d'oxyde de fer hydraté, d'argile et de quartz.

Nous citerons quelques exemples de la composition du sulfate de plomb.

	Anglesia.	Zellerfeld.	Paillères.	
Sulfate de plomb.....	95,80.....	98,56.....	71,50.....	42,65
Carbonate de plomb..	»	»	15,25.....	45,30
Oxyde de fer.....	1,60.....	0,16.....	7,30... .	2,10
Argile et quartz.....	»	»	5,15.....	9,35
Eau.....	2,60.....	1,28.....	0,80.....	0,60
	100,00	100,00	100,00	100,00

Le sulfate de plomb n'est pas argentifère, ou du moins on n'a trouvé qu'une proportion presque négligeable d'argent dans le petit nombre d'échantillons qui ont été essayés.

Analyse. — Nous décrirons, comme exemple, l'analyse d'un échantillon de sulfate de plomb à texture compacte, contenant à l'état de mélange intime du carbonate de plomb, de l'oxyde de fer, du quartz et de l'argile.

On doit faire trois séries d'opérations : l'une pour déterminer l'eau et l'acide carbonique ensemble; la seconde pour évaluer l'acide carbonique; la troisième pour doser l'acide sulfurique, l'oxyde de plomb, l'oxyde de fer, le quartz et l'argile.

1° *Eau et acide carbonique.* — On mélange intimement 3 grammes du minerai avec 6 grammes de litharge récemment fondue et porphyrisée; on chauffe au rouge vif dans un creuset de porcelaine préalablement taré; on pèse après refroidissement. On peut admettre que l'acide sulfurique a été retenu en totalité par l'oxyde de plomb en excès : la perte de poids représente assez exactement l'eau et l'acide carbonique.

2° *Acide carbonique.* — Pour évaluer l'acide carbonique, on procède comme nous l'avons déjà indiqué plusieurs fois. On traite de 2 à 3 grammes du minerai par l'acide azotique; on fait passer lentement l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium. On calcule l'acide carbonique d'après le poids du carbonate de baryte, et la proportion du carbonate de plomb d'après cette évaluation de l'acide carbonique.

Digitized by Google

3° *Acide sulfurique, oxydes, gangue.* — On fait chauffer à 100 degrés, pendant au moins douze heures, 3 grammes du minerai porphyrisé dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude, contenant environ 20 grammes de carbonate alcalin. On étend de beaucoup d'eau; on fait chauffer de nouveau à 100 degrés pendant plusieurs heures; on laisse la liqueur se refroidir. L'acide sulfurique est alors entièrement à l'état de sulfate de soude; la matière insoluble contient : le quartz et l'argile, l'oxyde de fer, le carbonate de plomb. On décante la liqueur, et on lave très-longtemps la matière insoluble, par décantations et sur un filtre.

On détermine l'acide sulfurique dans les liqueurs décantées en suivant la marche que nous avons indiquée si souvent.

On fait sécher le filtre à 100 degrés; on sépare la matière du papier; on brûle ce dernier seul dans une capsule de porcelaine. On traite par l'acide chlorhydrique faible les cendres et la matière qui a été détachée du papier; on lave longtemps la partie insoluble avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et chauffée à 100 degrés.

Lorsque tout le chlorure de plomb a été dissous, on fait sécher le quartz et l'argile, restés insolubles; on les pèse après calcination. La pesée donne pour les gangues un nombre trop faible, car l'argile est partiellement attaquée dans les diverses opérations : on néglige cette décomposition partielle de l'argile.

La liqueur chlorhydrique contient les chlorures de fer et de plomb; ce dernier s'est en partie déposé en aiguilles cristallines par le refroidissement; on fait chauffer à 100 degrés, jusqu'à ce que le chlorure de plomb soit entièrement dissous; on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, et on étend d'eau. Le plomb seul est précipité à l'état de sulfure; on pèse le plomb à l'état de sulfate neutre, calciné au rouge sombre.

On concentre les liqueurs acides, très-étendues, qui contiennent le fer; on sépare le soufre par filtration; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, on précipite cet oxyde par l'ammoniaque; on le pèse après calcination.

Interprétation des résultats. — Ainsi que nous l'avons déjà dit, on calcule la proportion du carbonate de plomb d'après l'évaluation de l'acide carbonique. En retranchant du poids total de l'oxyde de plomb la fraction qui est à l'état de carbonate, on ob-

Digitized by Google

tient la portion de l'oxyde qui doit être à l'état de sulfate; on calcule l'acide sulfurique correspondant, et on compare le nombre calculé à celui qui a été obtenu dans l'analyse.

Lorsqu'il y a peu de différence entre les deux nombres, on peut admettre que l'oxyde de fer entre dans la composition du minerai à l'état d'hydrate.

Dans le cas où le nombre obtenu par le dosage de l'acide sulfurique est plus fort, on peut considérer comme probable la présence d'une certaine quantité de sulfate de fer; mais la différence entre les deux nombres dont nous parlons ne permet pas de calculer la composition de ce sulfate. Il faut porter au tableau de l'analyse cette fraction de l'acide sulfurique, en indiquant qu'elle est combinée avec l'oxyde de fer.

SÉLÉNIURES DE PLOMB.

Le séléniure de plomb existe dans un certain nombre de mines, intimement mélangé avec la galène, qui constitue l'espèce minérale dominante; mais il se présente rarement seul; il est presque toujours mélangé, ou combiné avec d'autres séléniures métalliques. On n'a signalé les séléniures que dans les mines du Harz, à *Clausthal*, à *Tilkerode*, à *Glasbach*, etc...

On distingue quatre variétés: le séléniure de plomb; le séléniure de plomb et de cobalt; le séléniure de plomb et de cuivre; le séléniure de plomb et de mercure.

Ces minéraux ne sont pas en cristaux, mais en veinules ou en masses à texture lamellaire, ne présentant que rarement des faces de clivage un peu distinctes: il est par suite assez difficile de reconnaître s'il y a véritablement combinaison entre les séléniures, ou si les minéraux contiennent des séléniures seulement mélangés. Cette question théorique ne pourra être décidée que par de nombreuses analyses.

Séléniure de plomb. — Le séléniure de plomb a le même aspect que la galène; quelques échantillons présentent le clivage cubique. Il est tendre, et on peut le réduire aisément en poudre impalpable; sa densité est de 8,80. Il est difficilement attaqué par les acides non oxydants, avec dégagement d'hydrogène sélénié; l'acide azotique et l'eau régale le dissolvent avec assez de facilité, à l'aide de la chaleur.

Digitized by Google

Il est quelquefois argentifère ; on a trouvé jusqu'à 12 pour 100 d'argent dans un échantillon provenant de la mine de *Tilkerode*.

Séléniure de plomb et de cobalt. — Le séléniure contenant du cobalt a la même couleur et le même éclat que le séléniure pur : il est un peu plus fragile, et sa densité est moins forte ; il est difficilement attaqué par les acides non oxydants.

Séléniure de plomb et de cuivre. — Le séléniure de plomb renfermant du cuivre a rarement la texture cristalline ; sa couleur est très-variable, du gris de plomb un peu clair au gris jaunâtre ou violacé ; sa densité est presque toujours inférieure à 7,00. L'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque pas complétement ; mais les acides oxydants le dissolvent aisément, lorsqu'ils sont concentrés, et lorsqu'on les fait agir à la température de 100 degrés ; à froid leur action est lente.

Séléniure de plomb et de mercure. — Les échantillons de ce minéral examinés jusqu'ici ont tous la texture cristalline, et présentent trois clivages rectangulaires assez nets ; leur couleur est le gris de plomb foncé ; il ont l'éclat métallique, et les lamelles offrent quelquefois des irisations. Leur densité varie de 7,80 à 7,87. Le minéral est plus difficilement attaqué que le séléniure de plomb par les acides non oxydants et même par l'acide azotique.

Nous citerons quelques exemples numériques de la composition de ces divers séléniures.

	Tilkerode.	Tilkerode.	Clausthal.	Tilkerode.	Lehrbach.
Sélénium...	27,59.....	26,52.....	31,42.....	34,28.....	24,97
Plomb.....	71,81.....	60,15.....	63,92.....	47,43.....	55,84
Argent.....	»	11,67.....	»	1,29.....	»
Cobalt.....	»	»	3,14.....	»	»
Cuivre.....	»	»	»	15,15.....	»
Fer.....	»	»	0,45.....	2,08.....	»
Mercure...	»	»	»	»	16,94
	99,40	98,34	98,93	100,21	97,75

Dans d'autres échantillons on a trouvé jusqu'à 45 pour 100 de mercure, et des variations assez grandes dans les proportions du cobalt, du cuivre, de l'argent.

Digitized by Google

Analyse. — Nous prendrons pour exemple l'analyse d'un séléniure contenant du plomb, du cuivre et du fer. On doit opérer sur au moins 2 grammes de matière.

On attaque par l'eau régale le minéral bien porphyrisé : on fait chauffer pendant plusieurs heures de manière à décomposer la majeure partie de l'acide azotique ; on étend d'eau bouillante, et on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré ; on sature peu à peu par l'ammoniaque les acides et l'hydrogène sulfuré. Les métaux sont précipités à l'état de sulfures, qui retiennent en combinaison une petite quantité de sulfure de sélénium ; la majeure partie du sélénium reste dissoute à l'état de sulfo-sel.

On lave longtemps les sulfures avec du sulfhydrate étendu, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre. Les lavages prolongés sont nécessaires, d'abord pour enlever au précipité les sels solubles dont il est imprégné, ensuite pour décomposer les sulfo-sels insolubles, formés par le sulfure de sélénium et les sulfures de plomb et de cuivre.

Lorsque les lavages sont terminés, on fait sécher le filtre à 100 degrés ; on sépare autant que possible les sulfures du papier ; on brûle ce dernier seul dans une capsule de porcelaine ; on réunit les sulfures aux cendres du filtre ; on traite par l'acide azotique étendu ; on ajoute un peu d'acide sulfurique ; on évapore à sec, et on fait chauffer au rouge sombre.

Après refroidissement, on traite les sulfates par l'eau ; on lave trois ou quatre fois par décantation le sulfate de plomb ; on l'imprègne d'acide sulfurique ; on répète l'évaporation, la calcination au rouge sombre et le traitement par l'eau. Le sulfate de cuivre est entièrement dissous ; mais la dissolution contient un peu de sulfate de plomb et de sulfate de fer ; on précipite les oxydes de plomb et de fer par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque ; on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale.

On précipite alors le cuivre à l'état de sulfure ; on pèse le sulfure Cu^2S, calciné au rouge sombre à l'abri du contact de l'air. Le précipité produit par l'ammoniaque et par le carbonate, réuni aux sulfates insolubles dans l'eau, est traité comme nous l'avons indiqué précédemment.

On décompose les sulfates par le carbonate de soude ; on dissout dans l'acide chlorhydrique le peroxyde de fer et le carbonate de plomb ; on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré ;

Digitized by Google

on transforme le sulfure en sulfate, et on pèse le sulfate neutre de plomb calciné au rouge sombre.

On fait chauffer la liqueur acide pour expulser l'hydrogène sulfuré ; après avoir séparé le soufre, et fait passer le fer à l'état de peroxyde, on précipite cet oxyde par l'ammoniaque ; on le calcine au rouge vif et on le pèse.

Pour doser le sélénium, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu ; il se forme un précipité de soufre libre et de sulfure de sélénium ; on le lave à plusieurs reprises par décantations ; on le fait chauffer dans l'eau régale très-chlorrydrique, jusqu'à ce que le sélénium soit dissous en totalité ; on sépare par filtration le soufre qui n'est pas dissous ; on concentre la liqueur, et on fait chauffer assez longtemps pour que tout l'acide azotique soit décomposé. On précipite enfin le sélénium par le sulfite d'ammoniaque ; on pèse le sélénium, seché à 100 degrés, sur un filtre préalablement pesé.

On compare les nombres obtenus pour le sélénium et pour les métaux ; on vérifie que le sélénium est en quantité suffisante pour former des séléniures de composition définie avec tous les métaux, et on cherche à reconnaître si les divers séléniures sont entre eux dans des rapports simples.

Lorsque le cas se présente, il ne faut pas conclure d'une seule analyse l'existence d'une combinaison définie entre les séléniures de plomb, de cuivre et de fer : une telle conclusion n'est permise qu'après l'analyse de plusieurs échantillons différents, et lorsque les nombres obtenus conduisent aux mêmes rapports entre les proportions des divers séléniures.

PHOSPHATE DE PLOMB.

Le phosphate de plomb se présente sous des aspects très-divers : tantôt en cristaux isolés ou groupés, en petites masses fibreuses ou concrétionnées, aux affleurements des gisements de galène ; tantôt en masses considérables, à texture compacte, formant la seule matière minérale utile dans des filons ou dans des amas assez puissants.

Aux affleurements des gisements de galène, le phosphate de plomb est un produit d'altération du sulfure de plomb par les

Digitized by Google

agents atmosphériques ; il est plus difficile d'expliquer la formation du phosphate en masses compactes.

Le phosphate de plomb a une couleur très-variable, du jaune très-clair, au jaune verdâtre, au vert d'herbe, et au brun foncé. Il est tendre et il se laisse aisément réduire en poudre impalpable ; sa densité varie de 6,58 à 7,05. La forme primitive des cristaux est le prisme hexaèdre régulier ; les cristaux sont fréquemment très-nets, quelquefois très-déliés et groupés de manière à présenter un aspect analogue à celui de la mousse ; ils ont ordinairement l'éclat résineux. Le phosphate à texture compacte n'a pas d'éclat ; sa cassure est irrégulière.

La composition du phosphate de plomb est assez complexe. Les cristaux les mieux définis contiennent presque tous du phosphate de plomb, du chlorure de plomb, du phosphate de chaux, du fluorure de calcium. Le fluorure de calcium se trouve principalement dans les minéraux colorés en brun. Quelques échantillons de phosphate concrétionné, provenant de *Huelgoet*, contiennent une assez forte proportion d'hydrate d'alumine.

Le phosphate en masses compactes renferme également du phosphate et du chlorure de plomb, du phosphate de chaux, un peu de fluorure de calcium ; il est irrégulièrement mélangé avec de l'oxyde de fer hydraté, avec du quartz, avec de l'argile, etc.

Ces minéraux sont rarement argentifères ; ils rendent à l'essai du plomb qui renferme seulement quelques grammes d'argent aux 100 kilogrammes. Nous citerons quelques exemples numériques de la compositon du phosphate cristallisé et du phosphate compacte.

	Huelgoet.	Mies.	Freyberg.	Stolberg.
Oxyde de plomb.....	70,25.....	76,30.....	72,50.....	40,65
Oxyde de fer.....	0,15.....	0,10.....	0,35.....	10,10
Chaux.....	1,25.....	2,35.....	2,20.....	4,55
Alumine.....	»	»	»	3,20
Chlorure de plomb.....	9,50.....	5,50.....	7,25.....	1,15
Fluorure de calcium...	1,20.....	1,50.....	1,35.....	0,35
Acide phosphorique....	18,10.....	14,25.....	16,35.....	17,30
Quartz et argile.....	»	»	»	22,00
	100,45	100,00	100,00	99,30

Les trois premiers échantillons sont en cristaux assez nets : le dernier provient du minerai compacte exploité dans les environs de *Stolberg*.

Digitized by Google

ARSÉNIATE DE PLOMB.

L'arséniate de plomb a beaucoup d'analogie avec le phosphate, avec lequel il est très-fréquemment mélangé en proportions variables. Il se présente ordinairement en cristaux isolés ou groupés, ou en petites masses à texture cristalline, concrétionnée ou terreuse, aux affleurements des gîtes de galène, et dans les parties des gisements dans lesquelles les eaux venant de la surface ont pu pénétrer.

La présence de cristaux ou de mouches d'arséniate de plomb aux affleurements des filons quartzeux et barytiques est presque toujours une preuve de la richesse en galène de ces filons, à une profondeur plus ou moins grande.

L'arséniate est incolore et translucide, ou bien opaque et d'un jaune de cire, et plus rarement d'un beau vert. Il est tendre et on le réduit aisément en poudre impalpable. La forme primitive des cristaux est le prisme régulier à six faces ; la densité est de 7,26 pour l'arséniate pur ; elle est un peu variable pour les cristaux qui contiennent du phosphate.

La composition de l'arséniate diffère notablement de celle du phosphate ; on n'a signalé la présence du fluorure de calcium, du phosphate de chaux, et de l'alumine que dans un très-petit nombre d'échantillons. Dans les cristaux, et même dans l'arséniate concrétionné, l'analyse indique ordinairement du chlorure, du phosphate et de l'arséniate de plomb.

Le phosphate et l'arséniate de plomb accompagnent, dans quelques localités, le vanadate et le chromate de plomb.

Nous citerons quelques exemples numériques ; les analyses ont été faites sur des échantillons cristallisés.

	Johanngeorgenstadt.	Horhausen.	Cornouailles.	Zacatecas.
Oxyde de plomb.....	73,65.....	72,20.....	71,30.....	67,63
Acide arsénique.....	21,20.....	7,35.....	17,25.....	23,06
Acide phosphorique....	1,30.....	13,20.....	5,00.....	»
Chlorure de plomb....	3,30.....	7,25.....	8,45.....	9,78
	99,45	100,00	100,00	100,47

L'arséniate de plomb contient rarement une proportion appréciable d'argent.

Analyse. — L'analyse du phosphate et de l'arséniate de plomb

Digitized by Google

doit être faite à peu près comme celle de l'aluminate ; elle exige une série spéciale d'opérations pour la détermination du fluor.

Nous avons donné, dans notre premier volume et dans le présent chapitre, les indications détaillées sur la recherche du fluor, sur les dosages du chlore, de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, des oxydes de plomb et de fer, de la chaux et de l'alumine.

Nous exposerons ici seulement l'analyse d'un échantillon cristallisé d'arséniate de plomb, contenant du chlorure et du phosphate de plomb, ne renfermant pas de chaux, d'alumine, d'oxyde de fer et de fluor.

L'analyse comprend deux séries d'opérations : l'une pour la détermination du chlore ; l'autre pour les dosages de l'oxyde de plomb et des deux acides.

1° *Détermination du chlore.* — L'arséniate de plomb étant très-soluble dans l'acide azotique faible, on peut arriver à doser le chlore avec une approximation suffisante en opérant de la manière suivante :

On dissout 1 gramme du minéral dans l'acide azotique étendu et froid ; on verse de l'azotate d'argent en très-faible excès ; on agite vivement, et on attend que le précipité soit nettement rassemblé ; on le lave à plusieurs reprises par décantations ; on le reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau. On calcule la proportion du chlore d'après l'augmentation du poids du filtre, et en admettant que le précipité desséché à 100 degrés est du chlorure d'argent parfaitement pur. La détermination est suffisamment exacte, bien que le précipité retienne toujours un peu de chlorure de plomb.

On peut, du reste, obtenir un dosage un peu plus certain en procédant comme nous l'avons indiqué dans un des exemples précédents, en faisant fondre le minéral avec 5 parties de carbonate de soude, en traitant la matière fondue par l'eau, et en dosant le chlore dans la liqueur alcaline.

2° *Dosages de l'oxyde de plomb et des acides.* — On dissout 2 grammes du minéral dans l'acide chlorhydrique étendu ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur chauffée à 100 degrés ; on ajoute peu à peu de l'ammoniaque, en quantité suffisante pour saturer les acides et l'hydrogène sulfuré ; on lave longtemps le précipité de sulfure de plomb avec de l'eau chargée

Digitized by Google

de sulfhydrate. On pèse le plomb à l'état de sulfure desséché à 100 degrés; on vérifie le dosage en transformant le sulfure en peroxyde par l'action du chlore et de la potasse; on pèse le peroxyde également séché à 100 degrés.

Pour déterminer les acides, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu; on lave le précipité par décantations; on le reçoit sur un filtre pesé; on pèse après dessiccation à 100 degrés; on dose le soufre en opérant sur 1 gramme du précipité; on conclut l'arsenic par différence, et on calcule la proportion de l'acide arsénique.

Dans la liqueur chlorhydrique, débarrassée de l'hydrogène sulfuré et du soufre, on précipite l'acide phosphorique par un sel double de magnésie et d'ammoniaque, en saturant l'acide par l'ammoniaque. On calcule l'acide phosphorique d'après le poids du phosphate de magnésie calciné.

ARSÉNIURE DE PLOMB.

L'arséniure de plomb n'a été signalé que dans une seule localité, dans une des mines des environs de *Clausthal* (Harz). Il se présente en veinules à texture cristalline, mélangé d'une manière intime avec de l'arséniosulfure de cobalt et avec de la pyrite arsenicale. La matière minérale est d'un gris de plomb un peu bleuâtre; sa densité est de 8,44; elle est assez dure, presque inattaquable par l'acide chlorhydrique concentré. L'acide azotique et l'eau régale la dissolvent rapidement.

Il est impossible d'isoler, par des moyens mécaniques, les divers minéraux qui paraissent être seulement mélangés. Les analyses de plusieurs échantillons ont donné les résultats suivants :

Soufre.....	1,50.....	1,85.....	2,00
Arsenic.....	26,65.....	27,30.....	28,15
Plomb.....	65,30.....	66,20.....	66,10
Fer.....	3,60.....	4,10.....	3,25
Cobalt.....	3,10.....	0,10.....	0,30
	100,15	99,55	99,80

Essayés par voie sèche, ces échantillons ont tous donné une notable proportion d'argent.

Analyse. — L'analyse comprend deux séries d'opérations,

Digitized by Google

l'une pour le dosage du soufre, l'autre pour la détermination de l'arsenic et des métaux ; nous nous occuperons seulement de cette dernière.

On attaque 2 grammes du minéral par l'eau régale chlorhydrique ; on étend d'eau et on porte à l'ébullition, afin d'empêcher que le chlorure de plomb se dépose partiellement. On fait arriver de l'hydrogène sulfuré, et on sature progressivement par l'ammoniaque ; on ajoute un faible excès de sulfhydrate, et on attend que les sulfures métalliques soient nettement rassemblés. On les lave par décantations avec du sulfhydrate étendu.

L'arsenic est entièrement dissous à l'état de sulfosel ; le plomb, le fer et le cobalt sont précipités en totalité à l'état de sulfures. On détermine l'arsenic dissous dans le sulfhydrate, en suivant la marche précédemment indiquée.

Les sulfures insolubles sont mis en suspension dans l'eau et traités par l'acide chlorhydrique ; le sulfure de fer est rapidement attaqué ; le sulfure de cobalt résiste davantage : il faut faire chauffer la liqueur pendant une heure environ à 50 ou à 60 degrés pour que le cobalt soit entièrement dissous.

Dans ce traitement, le sulfure de plomb est partiellement attaqué. On fait arriver de l'hydrogène sulfuré, et on étend d'eau afin de précipiter le plomb qui a été dissous par l'acide chlorhydrique. Lorsque le précipité est bien rassemblé, on le lave par décantations. La liqueur acide contient tout le fer et la majeure partie du cobalt ; le précipité renferme la totalité du plomb et une petite fraction du cobalt.

Liqueur acide. — On fait chauffer à l'ébullition jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré soit expulsé ; on sépare le soufre ; on peroxyde le fer, et on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque en excès ; on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale.

Le minéral ne renfermant qu'une proportion assez faible de fer et de cobalt, il suffit d'une précipitation pour séparer les deux oxydes ; si le volume du précipité de peroxyde de fer est un peu grand, il faut redissoudre l'oxyde dans l'acide azotique et recommencer la précipitation par l'ammoniaque. On pèse le peroxyde de fer après l'avoir lavé, séché, et calciné au rouge. On conserve la dissolution ammoniacale, qui contient le cobalt.

Sulfures. — Le précipité de sulfures de plomb et de cobalt est traité par l'acide azotique et par l'acide sulfurique : la liqueur

Digitized by Google

acide est évaporée à sec ; le résidu est chauffé jusqu'au rouge sombre, tant qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique. Les sulfates neutres sont ensuite traités par l'eau. La partie insoluble dans l'eau est imprégnée d'acide sulfurique et chauffée de nouveau au rouge sombre ; les sulfates calcinés sont encore traités par l'eau. Le sulfate de plomb étant en proportion considérable, il faut répéter plusieurs fois ces opérations pour arriver à dissoudre la totalité du sulfate de cobalt.

Les dissolutions sont traitées par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque. Le précipité est réuni au sulfate de plomb non dissous. La matière est imprégnée d'acide sulfurique et chauffée au rouge sombre dans une capsule de porcelaine exactement tarée. On pèse le sulfate de plomb dans la capsule.

Les liqueurs ammoniacales contenant le cobalt sont concentrées et traitées par la potasse ; le cobalt est pesé, soit à l'état métallique, soit à l'état de peroxyde.

§ 4. — Produits d'art.

Les produits d'art du plomb sont tellement nombreux que nous ne pouvons donner ici quelques détails que sur ceux dont l'examen analytique présente le plus d'intérêt.

Nous dirons quelques mots seulement sur les produits des ateliers de préparations mécaniques ; nous insisterons davantage sur quelques-uns des produits les plus importants du traitement métallurgique : le *plomb marchand ;* le *plomb d'œuvre ;* le *plomb aigre ;* les *mattes ;* les *minerais grillés* et les *mattes grillées ;* les *scories ;* les *fumées ;* les *fonds de coupelle ;* les *abzugs ;* les *abstrichs ;* les *litharges ;* le *minium* et la *céruse*.

Nous ne pouvons pas donner ici, comme pour les métaux précédents, un aperçu des méthodes employées pour le traitement métallurgique des minerais pour plomb et pour argent. Les méthodes sont trop nombreuses et trop diverses. La description sommaire des méthodes les plus importantes nous entraînerait trop loin en dehors des limites d'un traité de docimasie. Nous devons renvoyer nos lecteurs aux publications spéciales qui ont été faites sur ce sujet.

Digitized by Google

PRODUITS DE LA PRÉPARATION MÉCANIQUE.

Les séries d'opérations dont se compose la préparation d'un minerai de plomb varient dans les limites les plus étendues, suivant la nature de ces minerais, leur richesse en argent, et suivant les conditions locales. En général, on cherche à enrichir les minerais peu argentifères beaucoup plus que les minerais dont la teneur en argent est un peu élevée. Les minerais argentifères qui doivent être vendus sont nécessairement enrichis beaucoup plus que ceux dont le traitement peut être fait à proximité des exploitations.

Dans la plupart des ateliers, on obtient : des grenailles de diverses dimensions; des sables enrichis, qui sont désignés sous le nom de *schlichs;* des matières très-fines, contenant une proportion plus ou moins forte de minerai, et nommés *schlamms ou bourbes;* des matières trop pauvres pour être enrichies avec économie, et qui sont considérées comme stériles; ces matières stériles sont des fragments triés à la main, des grenailles données par les cribles, des sables fins ou des boues provenant des tables.

Presque tous ces produits, définitifs ou intermédiaires, présentent la plus grande diversité de composition, et il est presque toujours impossible de prélever des échantillons moyens qui représentent approximativement, pour la nature et pour la proportion des gangues et de la matière minérale, les produits qui correspondent à un mode de travail déterminé, et qui proviennent d'un lot spécial de minerai.

Il est donc généralement peu utile de faire des analyses de ces produits; la longueur des opérations suffirait d'ailleurs pour empêcher d'entreprendre un ensemble d'analyses. On se contente, en général, de fixer par des essais la teneur en plomb et en argent de ceux des produits qui peuvent être livrés aux usines, et des produits qui doivent être jetés.

Les indications fournies par les essais sont insuffisantes, car les pertes faites dans les essais sont presque toujours très-fortes, et elles sont variables (pour le même opérateur) avec la nature des gangues, avec la proportion et la nature des matières minérales étrangères.

Il est indispensable d'analyser au moins quelques-uns des produits, afin d'obtenir des termes de comparaison pour les résultats

Digitized by Google

obtenus par la voie sèche. Ces analyses sont également très-utiles pour les opérations du traitement métallurgique, en donnant des renseignements plus certains que ceux qui peuvent être tirés de l'examen minéralogique. Les analyses doivent être faites comme celles des minerais, et nous n'avons pas à revenir sur ce sujet.

Nous décrirons dans le paragraphe suivant les divers procédés d'essais par la voie sèche.

PLOMB MÉTALLIQUE.

On produit dans les usines trois sortes de plomb métallique : 1° le plomb marchand, c'est-à-dire le plomb qui ne renferme pas une proportion d'argent assez forte pour qu'il y ait intérêt à l'extraire; 2° le plomb d'œuvre, produit par le traitement des minerais argentifères; 3° les plombs aigres, qui proviennent du traitement des abstrichs ou des crasses obtenues dans les diverses opérations de la métallurgie.

Plomb marchand. — La pureté du plomb livré au commerce dépend de la nature des minerais qui l'ont produit, et des soins apportés dans les opérations du traitement. Certains plombs d'Espagne, de Carinthie, de l'Amérique du nord, etc..., ne contiennent que des traces de métaux étrangers; il en est de même des plombs qui proviennent du *pattinsonage*. Mais les principales usines de l'Europe produisent du plomb qui renferme quelques millièmes, ou du moins quelques dix-millièmes de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, de soufre, de fer, de zinc, etc.

Les plombs les plus pauvres en argent, purs ou impurs, donnent à la coupellation de 2 à 5 grammes, et quelquefois davantage, d'argent aux 100 kilogrammes. La pureté du plomb marchand se reconnaît ordinairement à la facilité avec laquelle il se laisse rayer par l'ongle; mais ce caractère n'est très-sensible que dans le cas où le métal a été coulé avec les précautions convenables; le plomb coulé trop chaud est toujours *dur* à la surface.

La présence des métaux, du soufre et de l'arsenic dans le plomb, n'offre aucun inconvénient dans la plupart des applications du métal; au contraire, pour certains usages spéciaux, par exemple pour la fabrication du minium, il est essentiel que le plomb ne contienne que des traces indosables de cuivre et de nickel,

Digitized by Google

dont les oxydes communiquent aux cristaux, aux couvertes de la faïence et de la porcelaine, des colorations très-prononcées.

Le plomb marchand est propre ou impropre à des applications spéciales, non pas suivant qu'il est rigoureusement pur ou impur, mais bien suivant qu'il ne contient pas ou qu'il renferme des quantités appréciables de corps particuliers nuisibles dans ces applications.

Plomb d'œuvre. — Le plomb d'œuvre, plus ou moins riche en argent, est ordinairement moulé en lingots de poids variables, sans qu'on prenne les mêmes précautions que pour le plomb marchand.

Il doit être traité soit par *coupellation*, soit par *cristallisation*.

On peut passer à la coupelle allemande des plombs assez impurs, tandis que pour la coupelle anglaise et pour la cristallisation, il est indispensable que le plomb soit presque pur. Les plombs d'œuvre contenant de l'antimoine, de l'arsenic, du soufre, du fer, du cuivre, etc..., en proportion un peu forte, doivent être soumis au *rôtissage*, c'est-à-dire à une oxydation préalable à la température du rouge sombre, avant d'être introduits dans les coupelles anglaises, ou avant d'être soumis à la cristallisation.

Il est donc nécessaire d'examiner le plomb d'œuvre à deux points de vue différents, suivant le traitement auquel il est destiné.

Lorsque le plomb doit être coupellé dans de grands fours, sur une sole en marne (coupellation allemande), il est utile de connaître la proportion exacte du plomb contenu, et de déterminer approximativement la nature des corps étrangers, afin de pouvoir évaluer avec une certaine approximation les pertes qui sont faites dans l'opération métallurgique, afin de prévoir quelle sera la composition des premiers produits de l'oxydation, les *abzugs* et les *abstrichs*, et quel degré de pureté auront les *litharges*.

Pour le plomb destiné à la coupelle elliptique en os calcinés (coupellation anglaise), ou à la cristallisation, il s'agit de déterminer la nature et la proportion de tous les corps étrangers, dans le but de constater si le plomb peut passer directement à ces opérations, s'il est, au contraire, indispensable de le purifier, et d'évaluer dans ce cas quelles sont les pertes probables dans la purification.

Digitized by Google

Dans tous les cas, il est très-important de fixer la teneur en argent des plombs qui doivent être coupellés ou soumis à la cristallisation, et pour cette détermination on se trouve en présence d'une très-grave difficulté.

Le plomb fondu, sortant des fours à manche ou des fours à réverbère, est très-hétérogène, c'est-à-dire qu'il tient en dissolution les alliages ou les composés formés par l'argent, et que ceux-ci sont répartis très-irrégulièrement dans le bain métallique. Le plomb est coulé en lingots d'un poids variable, mais toujours assez fort, de 40 à 50 kilogrammes ; pendant le refroidissement, les composés de l'argent se concentrent partiellement dans les portions des lingots qui se solidifient avec le plus de lenteur.

Pour obtenir la teneur moyenne en argent d'un certain nombre de lingots, il faudrait les fondre tous ensemble, rendre le liquide homogène par une agitation prolongée, et prélever des prises d'essai dans les diverses parties du bain. Cette manière d'opérer est rarement praticable ; on est obligé de prendre sur chaque lingot plusieurs fragments pesant chacun de 10 à 20 grammes. On n'est jamais assuré que la somme de tous ces fragments représente la teneur moyenne des lingots ; on peut seulement présumer qu'en multipliant les prises d'essais, on obtient des fragments dont la somme ne diffère peut-être pas beaucoup, pour la teneur en argent, des lingots proposés.

Chaque fragment ayant une teneur spéciale, il faut les fondre tous ensemble, rendre le bain homogène par l'agitation, et puiser à la cuiller plusieurs prises d'essai, chacune de 100 à 200 grammes. Il faut de plus fondre ces nouvelles prises d'essai, agiter la matière métallique en fusion, et la couler rapidement dans une lingotière de fonte, à parois assez épaisses pour que la solidification du plomb soit presque instantanée. C'est, en définitive, sur cette barre de plomb qu'on prélève les échantillons sur lesquels on détermine la teneur en argent.

Ces précautions sont minutieuses, et elles sont encore insuffisantes ; elles donnent seulement la probabilité de la correspondance, pour la richesse en argent, des lingots proposés et des quelques grammes de plomb sur lesquels on fait l'essai.

Les observations que nous venons de présenter pour l'argent sont applicables à tous les corps étrangers. Il faut prendre des précautions analogues lorsqu'on veut prélever un échantillon

Digitized by Google

moyen pour le soumettre à l'analyse ; on s'exposerait à de graves erreurs en analysant seulement un morceau détaché de l'un des lingots.

Nous devons faire encore une observation importante ; on n'obtient la barre de plomb qui doit représenter la composition moyenne des lingots qu'après deux fusions dans des creusets, et l'une d'elles est faite sur un poids considérable de plomb. Il est impossible d'éviter l'oxydation partielle du plomb et des corps étrangers ; il y a par conséquent *purification* très-notable du plomb.

Cette purification n'a pas d'influence appréciable sur la teneur en argent, mais elle a une importance assez grande lorsqu'il s'agit de déterminer la proportion du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, etc..., dans le plomb. La prise d'essai contient certainement moins de soufre, de fer, etc., que les lingots proposés.

Plomb aigre. — La composition des plombs aigres présente la plus grande irrégularité ; ils renferment ordinairement du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, du cuivre, du fer, du zinc, etc... Leur teneur en argent est rarement très-faible ; les plombs aigres sont souvent assez argentifères pour qu'on tienne compte de l'argent dans le prix de vente.

L'argent et les corps étrangers sont en proportions très-variables dans les diverses parties des lingots ; on doit prendre, pour prélever une prise d'essai, des précautions analogues à celles dont nous avons parlé pour les plombs d'œuvre.

Ces plombs aigres sont employés pour la fabrication du plomb de chasse, pour la fonte des caractères d'imprimerie. La valeur du plomb pour ces usages ne peut être déterminée que par l'emploi ; l'analyse ne donne à ce sujet que des indications insuffisantes. Il est cependant utile de déterminer la nature et la proportion des corps étrangers, afin de pouvoir comparer les plombs de provenances et de compositions différentes, et prévoir, d'après les résultats obtenus dans l'application d'un certain nombre de ces plombs, la valeur que peuvent avoir ceux qui n'ont pas encore été employés.

Nous donnons dans les tableaux suivants quelques exemples numériques :

Digitized by Google

PLOMBS MARCHANDS.

	Espagne.	Carinthie.	Eiffel.	
Plomb.....	99,350.....	99,630.....	99,450.....	99,650
Cuivre.....	0,070.....	0,010.....	0,040.....	0,030
Antimoine...	0,160.....	0,070.....	traces.....	traces
Arsenic.....	traces.....	0,050.....	traces.....	traces
Soufre.....	traces.....	»	0,020.....	0,030
Argent.....	0,004.....	0,003.....	0,015.....	0,017
	99,584	99,763	99,525	99,727

PLOMBS D'OEUVRE.

	Harz.	Poullaouen.	Vialas.	Angleterre.
Plomb....	97,350.....	97,750.....	95,400.....	99,000
Antimoine.	1,200.....	0,350.....	2,350.....	»
Arsenic...	0,150.....	0,250.....	0,450.....	»
Soufre....	1,100.....	0,450.....	1,300.....	»
Cuivre....	0,150.....	0,200.....	0,100.....	traces
Fer.....	traces.....	0,100.....	traces.....	»
Argent....	0,105.....	0,177.....	0,510.....	0,900
	100,055	99,277	100,110	99,900

PLOMBS AIGRES.

	Pontgibaud.	Vialas.	Harz.	Freyberg.
Plomb.....	91,000.....	88,350.....	91,200.....	92,000
Antimoine..	7,150.....	9,400.....	1,450.....	1,500
Arsenic. ...	1,150.....	0,350.....	5,350.....	3,100
Soufre.....	0,250.....	0,200.....	1,100.....	0,600
Cuivre.....	0,350.....	1,050.....	0,075.....	1,500
Fer.....	0,150.....	0,350.....	traces.....	0,400
Argent.....	0,045.....	0,035.....	0,025.....	0,060
	100,095	99,735	99,200	99,160

Analyse. — L'analyse d'un échantillon de plomb métallique doit être conduite de manières différentes suivant l'usage auquel le plomb est destiné : il suffit quelquefois de déterminer la proportion exacte du plomb; d'autres fois il est nécessaire de doser le cuivre; dans quelques circonstances, il est nécessaire de fixer aussi exactement que possible la nature et la proportion de tous les corps étrangers.

La teneur en argent est toujours déterminée dans une opération spéciale, par coupellation. Nous ne donnerons ici qu'un exemple :

Nous supposons qu'on a prélevé avec les soins convenables une prise d'essai, représentant approximativement la composi-

Digitized by Google

tion d'un grand nombre de lingots ; il s'agit de doser le plomb et tous les corps étrangers qu'il peut contenir.

L'examen du métal comprend plusieurs séries d'opérations : dans ces recherches analytiques on néglige la présence de l'argent.

1° *Antimoine et arsenic.* — On doit d'abord chercher à reconnaître si ces deux corps se trouvent en proportion assez faible pour qu'on puisse les évaluer à l'aide de l'appareil de Marsh.

On attaque 1 gramme du métal par l'eau régale (2 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique) ; on étend d'eau ; on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque en excès ; on lave le précipité de sulfures avec du sulfhydrate très-étendu. On sépare par filtration les sulfures insolubles ; on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique faible. Le précipité produit contient trop de soufre libre pour qu'il soit possible de reconnaître la présence des sulfures d'arsenic et d'antimoine.

On le lave longtemps par décantations ; on l'attaque par l'eau régale chlorhydrique ; on sépare le soufre qui n'est pas dissous ; on ajoute à la liqueur acide 0gr,25 environ de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique ; on sature par l'ammoniaque. Le précipité, convenablement lavé, est ensuite traité par l'acide sulfurique, et le liquide acide est essayé dans l'appareil de Marsh. On évalue la proportion de l'arsenic et de l'antimoine d'après l'intensité des taches ; on peut même reconnaître lequel des deux corps est en proportion dominante, ou bien, lorsque les taches sont trop intenses, on est averti de la nécessité de faire le dosage des deux corps ; on peut même apprécier quel poids de plomb il convient de prendre pour ces dosages.

L'évaluation à l'aide de l'appareil de Marsh est ordinairement possible pour les plombs marchands et pour un certain nombre de plombs d'œuvre ; mais pour les plombs aigres, il faut presque toujours faire les dosages en opérant sur un poids variable, de 10 à 25 grammes.

On peut procéder de la manière suivante :

On attaque le plomb par l'eau régale très-chlorhydrique ; on étend d'eau en laissant à la liqueur un degré d'acidité tel qu'on n'ait pas à craindre la décomposition partielle du chlorure d'antimoine. Une grande partie du chlorure de plomb cristallise pendant le refroidissement.

Digitized by Google

On lave ces cristaux à deux ou trois reprises, par décantations, avec de l'eau froide, acidulée par l'acide chlorhydrique. On dissout ces cristaux dans l'acide chlorhydrique très-étendu, et en faisant chauffer presque à 100 degrés ; on laisse la liqueur se refroidir, et on lave encore les cristaux par décantations avec de l'eau froide, acidulée par l'acide chlorhydrique. Ces cristaux ne retiennent qu'une quantité négligeable d'arsenic et d'antimoine.

Dans les liqueurs acides on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré ; on sature peu à peu par l'ammoniaque et on ajoute un faible excès de sulfhydrate ; on lave le précipité avec du sulfhydrate. Les lavages sont longs, car le volume du précipité est considérable, bien qu'une grande partie du plomb ait été séparée à l'état de chlorure.

On reçoit les sulfures sur un filtre et on conserve seulement les liqueurs qui contiennent les sulfosels formés par l'arsenic et par l'antimoine, dissous dans le sulfhydrate.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; on lave par décantations, afin d'enlever au précipité la majeure partie du sel ammoniac dont il est imprégné ; on traite par l'acide chlorhydrique un peu étendu, en faisant chauffer à 50 ou à 60 degrés.

Le soufre et le sulfure d'arsenic restent indissous ; l'antimoine se trouve dans la liqueur acide ; on le précipite à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré. On reçoit sur des filtres pesés d'avance les deux sulfures d'arsenic et d'antimoine ; on pèse de nouveau après dessiccation à 100 degrés. On dose le soufre et on conclut par différence les proportions d'antimoine et d'arsenic.

La détermination est un peu incertaine pour l'arsenic, qui entre généralement en quantité très-faible dans les plombs aigres et surtout dans les plombs d'œuvre, et dont le sulfure est mélangé avec une proportion considérable de soufre libre. Le dosage de l'antimoine est plus exact : son sulfure, précipité par l'hydrogène sulfuré, n'est mélangé qu'avec très-peu de soufre.

2° *Recherche du soufre.* — La détermination du soufre dans le plomb présente des difficultés très-grandes. On doit opérer sur 10 à 15 grammes de plomb réduit en fragments très-petits.

On attaque le métal par l'acide azotique concentré et bouillant ; on étend d'eau ; on sature l'acide par la potasse pure et on ajoute de 20 à 25 grammes d'alcali en excès ; on porte à l'ébullition et on fait arriver du chlore jusqu'à saturation de la potasse libre. Le

Digitized by Google

plomb est alors en totalité à l'état de bioxyde indissous ; le soufre se trouve dans la liqueur alcaline à l'état de sulfate de potasse. Après avoir lavé par décantations la partie insoluble, on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique ; on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium et on procède à la pesée du sulfate de baryte.

3° *Recherche du cuivre.* — Ainsi que nous l'avons déjà dit, il est très-important d'évaluer très-exactement la proportion du cuivre dans les plombs qui sont destinés à la fabrication du minium, à celle de la céruse, etc., c'est-à-dire dans des plombs très-purs, qui renferment seulement quelques millièmes de corps étrangers. Pour les plombs aigres et pour les plombs d'œuvre, la détermination exacte du cuivre présente ordinairement moins d'intérêt.

Il résulte de là que la recherche du cuivre doit être faite presque toujours sur un poids considérable de plomb, sur 100 et même sur 150 grammes. La condition d'opérer sur un poids aussi fort rend les opérations très-délicates. On place dans une très-grande fiole le métal aplati en feuilles minces ou réduit en fragments très-petits ; on l'attaque par l'acide azotique de force moyenne, en faisant chauffer entre 80 et 90 degrés.

Lorsque le plomb est entièrement transformé en azotate, on verse dans la fiole au moins deux litres d'eau préalablement chauffée à 100 degrés ; on sature progressivement l'acide par l'ammoniaque ; on ajoute du carbonate d'ammoniaque en très-faible excès ; on fait chauffer à 100 degrés pendant douze heures, en versant de temps en temps de l'ammoniaque dans la fiole. On laisse le carbonate de plomb se rassembler par le refroidissement ; on décante la liqueur claire ; on lave le précipité par décantations avec de l'eau faiblement ammoniacale, en ayant soin chaque fois d'agiter vivement, et de faire chauffer à 100 degrés avant de laisser le carbonate de plomb se déposer.

En opérant ainsi, on parvient à dissoudre à très-peu près la totalité du cuivre ; mais ce métal se trouve dans des liqueurs d'un volume considérable. On concentre ces liqueurs jusqu'à ce que le volume soit réduit à un litre, et on évalue le cuivre contenu d'après l'intensité de la coloration bleue.

4° *Evaluation du zinc.* — La série des opérations que nous venons d'exposer pour la recherche du cuivre sert en même temps

Digitized by Google

à l'évaluation du zinc. L'oxyde de zinc se trouve avec l'oxyde de cuivre dans la liqueur ammoniacale. On sature l'ammoniaque par l'hydrogène sulfuré ; les deux métaux sont précipités à l'état de sulfures. On reconnaît aisément à l'aspect du précipité si le zinc est en quantité appréciable ; dans ce cas, on lave les sulfures par décantations avec de l'eau très-faiblement chargée de sulfhydrate : on dissout les métaux en traitant les sulfures par l'acide chlorhydrique, en ajoutant seulement quelques gouttes d'acide azotique ; on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure ; après avoir séparé le précipité, on verse dans la liqueur de l'ammoniaque et du sulfhydrate ; on pèse le zinc à l'état d'oxyde obtenu par grillage du sulfure.

On peut simplifier ces opérations lorsque le plomb proposé ne contient qu'une proportion très-faible de cuivre :

On soumet au grillage le mélange des deux sulfures de zinc et de cuivre. On admet que la matière grillée contient seulement les deux oxydes : on calcule l'oxyde de zinc en retranchant du poids de cette matière le poids de l'oxyde de cuivre calculé d'après l'évaluation qui a été faite dans la troisième série d'opérations.

5° *Détermination du fer. — Dosage du plomb.* — Pour doser le fer et le plomb, on opère seulement sur 3 grammes du métal. On le dissout dans l'eau régale chlorhydrique ; on étend d'eau ; on fait chauffer à l'ébullition et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré. On lave le précipité par décantations avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Le fer se trouve en totalité dans les liqueurs acides, avec une fraction du zinc : le précipité contient, à l'état de sulfures, le plomb, le cuivre, l'arsenic, l'antimoine et la majeure partie, souvent même la totalité du zinc.

On traite les liqueurs acides comme nous l'avons indiqué précédemment ; on expulse l'hydrogène sulfuré ; on sépare le soufre ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde ; on précipite cet oxyde par l'ammoniaque ; on le pèse après calcination, en négligeant la faible quantité d'oxyde de zinc qu'il peut retenir.

Pour doser le plomb, on met en suspension dans le sulfhydrate les sulfures qui ont été précipités par l'hydrogène sulfuré et qui ont été lavés par décantations. On lave la partie insoluble avec du sulfhydrate étendu : on dissout ainsi l'arsenic et l'antimoine. Connaissant, d'après les opérations précédentes, si la propor-

Digitized by Google

tion de ces deux corps est faible ou forte, on prolonge plus ou moins les lavages au sulfhydrate, de manière à ne laisser avec les sulfures insolubles qu'une quantité tout à fait négligeable des deux sulfures acides.

On lave ensuite les sulfures de plomb, de cuivre et de zinc, avec de l'eau pure. On traite les sulfures par l'acide azotique et par l'acide sulfurique ; on évapore à sec ; on chauffe le résidu au rouge sombre et on traite par l'eau. Le zinc et le cuivre sont ordinairement en proportion tellement faible, qu'il est inutile de répéter le traitement par l'acide sulfurique ; on considère la partie insoluble dans l'eau comme du sulfate de plomb parfaitement exempt de sulfates de cuivre et de zinc.

On verse de l'ammoniaque et un peu de carbonate d'ammoniaque dans la dissolution ; on réunit le précipité convenablement lavé au sulfate de plomb insoluble dans l'eau ; on imprègne d'acide sulfurique ; on calcine au rouge sombre dans une capsule de porcelaine pesée d'avance ; on pèse après refroidissement.

On calcule le plomb d'après le poids du sulfate neutre.

MATTES.

Les mattes sont produites dans des conditions très-diverses : leur composition varie dans les limites les plus étendues, suivant la nature des minerais et suivant le mode de traitement.

Lorsqu'on traite la galène très-riche en plomb, et à peu près pure, par le fer métallique ou par la fonte, au four à réverbère ou au four à manche, les mattes sont principalement composées de sulfure de fer : elles contiennent une proportion plus ou moins forte de sulfure de plomb ; leur teneur en argent est toujours assez élevée, comparativement à celle des minerais traités. Ces mattes ne renferment ordinairement que des quantités très-faibles d'arsenic, d'antimoine, de cuivre, de zinc, etc.

Les galènes argentifères, fréquemment mélangées de sulfures métalliques divers, sont presque toujours grillées dans des fours à réverbère, et fondues dans des fours à manche, avec addition de scories, de fondants terreux ou ferrugineux, quelquefois avec addition de fer métallique ou de fonte. Lorsque l'oxydation n'est pas totale pendant le grillage, ou bien lorsque les minerais grillés contiennent une forte proportion de sulfates, il se produit une

Digitized by Google

certaine quantité de mattes dans la fusion au four à manche. Elles contiennent à l'état de sulfures une partie de tous les métaux que renferment les lits de fusion : plomb, fer, cuivre, zinc, antimoine, barium et calcium ; elles contiennent presque toujours de l'arsenic ; leur teneur en argent est généralement assez élevée.

Les mattes étant fréquemment produites en faible proportion, une partie seulement peut se réunir et former au-dessus du plomb, dans les coulées, une couche très-mince : une autre portion des mattes reste disséminée dans les scories, dont elle augmente notablement la teneur en plomb et en argent.

Les mattes elles-mêmes retiennent à l'état de mélange irrégulier des grenailles de plomb et une quantité variable de scories.

La couleur des mattes varie, suivant leur composition, du gris bleuâtre au brun foncé. Elles sont généralement attaquées avec facilité par les acides non oxydants un peu concentrés ; le soufre se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré[1] : l'arsenic et l'antimoine passent seulement en partie à l'état de combinaisons hydrogénées. Les acides oxydants, même très-étendus, attaquent très-rapidement toutes les mattes de plomb.

Nous citerons quelques exemples numériques de la composition des mattes : les échantillons ont été choisis et triés, de manière à écarter les grenailles de plomb et les scories mélangées.

	Tarnowitz.	Harz.	Pontgibaud.	Vialas.
Plomb.....	27,300.....	31,500.....	15,300.....	50,600
Fer.....	43,200.....	35,800.....	44,250.....	23,360
Cuivre.....	»	1,250.....	1,160.....	1,170
Zinc.....	2,150.....	2,360.....	1,250.....	0,250
Barium.....	»	0,150.....	»	1,150
Calcium.....	0,200.....	0,100.....	»	0,260
Antimoine...	»	1,250.....	2,550.....	1,350
Arsenic.....	»	0,360.....	6,550.....	0,150
Soufre.....	27,000.....	25,600.....	28,150.....	20,680
Argent.....	0,018.....	0.060.....	0,080.....	0,075
	99,868	98,430	99,090	99,445

Les deux échantillons analysés provenant de *Tarnowitz* et du *Harz* ont été produits au four à manche, dans le traitement de la galène par le fer métallique. La matte de *Pontgibaud* a été

[1] Les mattes qui sont produites par l'action du fer sur la galène pure, au réverbère, peuvent être employées très-utilement pour la préparation de l'hydrogène sulfuré.

Digitized by Google

obtenue au four à manche, comme produit accidentel du traitement des minerais grillés au réverbère, avec addition aux lits de fusion d'une certaine proportion de ferraille.

La matte de Vialas est également un produit accidentel; elle est obtenue dans le traitement au four à manche des minerais grillés et agglomérés dans des fours à réverbère; on ajoute aux lits de fusion, comme fondants et comme réactifs, du minerai de fer et du sulfate de baryte.

Les mattes qui sont produites dans le traitement des minerais de plomb, mélangés de minerais de nickel, renferment toujours une grande partie du nickel contenu dans les lits de fusion.

Analyse.— Nous décrirons brièvement les séries d'opérations qu'il convient de faire pour déterminer la composition d'une matte plombeuse, provenant du traitement de minerais sulfurés, contenant des pyrites, du nickel arsenical, etc.

Nous ne tiendrons pas compte de l'argent, qui doit être déterminé dans un essai spécial, par voie sèche.

Les grenailles de plomb sont séparées, pour la plus grande partie, quand on passe au tamis de soie la matte pulvérisée ; il n'est pas très-utile d'en déterminer la proportion, car, en général, elles sont disséminées très-irrégulièrement, et on ne pourrait obtenir des nombres un peu approximatifs qu'en pulvérisant un poids considérable de la matière et en arrêtant les grenailles par un tamis très-fin. Les grenailles très-fines passent au tamis en même temps que la matte elle-même, et sont confondues avec elle dans les résultats de l'analyse.

1° *Dosage du soufre.* — On traite 2 grammes de matte porphyrisée par l'acide chlorhydrique concentré; on fait passer les gaz qui se dégagent dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre ; après avoir lavé par décantations le précipité, quelquefois complexe, qui est produit, on l'attaque par l'eau régale bouillante ; on dose l'acide sulfurique dans la liqueur.

Presque toutes les mattes plombeuses sont complétement décomposées par l'acide chlorhydrique, et la marche que nous venons d'indiquer donne généralement pour le soufre une détermination suffisamment exacte.

Quelques mattes, très-riches en plomb, résistent en partie à l'action de l'acide, et pour elles il faut employer le procédé de

Digitized by Google

dosage du soufre que nous avons décrit pour la galène : les opérations sont beaucoup plus longues, et on ne doit recourir à ce procédé que dans les cas où l'action de l'acide chlorhydrique est incomplète.

2° *Détermination de l'arsenic, de l'antimoine et des métaux.* — On attaque 3 grammes de matte par l'eau régale ; on étend d'eau ; on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate ; on lave à plusieurs reprises par décantation le précipité de sulfures ; on emploie pour les lavages, d'abord du sulfhydrate un peu étendu d'eau, et ensuite de l'eau très-faiblement chargée de sulfhydrate.

Les liqueurs décantées contiennent l'arsenic, l'antimoine, la plus grande partie du nickel et une partie de la chaux.

Les sulfures insolubles de fer, de plomb, de zinc, de cuivre, etc., retiennent une partie de la chaux et la totalité de la baryte à l'état de sulfates.

On ne cherche pas à doser les terres alcalines dans cette série d'opérations ; il ne faut en tenir compte que pour éviter les difficultés qu'elles peuvent apporter dans les séparations et dans les dosages.

Dissolution. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-faible ; on lave longtemps le précipité de soufre, de sulfures d'arsenic, d'antimoine et de nickel. On le reçoit sur un filtre pesé ; on pèse de nouveau après dessiccation à 100 degrés.

Lorsque le nickel paraît être en quantité appréciable, on traite par la potasse et par le chlore toute la partie du précipité qu'il est possible de séparer du papier ; on pèse le peroxyde de nickel insoluble ; on dose l'acide sulfurique dans la liqueur. On calcule ensuite, d'après les nombres obtenus, la proportion du nickel et celle de l'arsenic et de l'antimoine.

Il faut ensuite recommencer toutes les opérations sur 3 grammes de matte, obtenir une nouvelle dissolution des sulfures d'arsenic et d'antimoine dans le sulfhydrate, décomposer le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique faible, traiter le précipité par l'acide chlorhydrique concentré, et déterminer l'arsenic dans la partie indissoute. L'antimoine est calculé par différence.

Précipité. On traite les sulfures par l'acide chlorhydrique concentré ; on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique ; on étend d'eau et on fait chauffer à 100 degrés, afin de dissoudre la totalité du chlorure de plomb ; on sépare le sulfate de baryte inso-

Digitized by Google

luble. On fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide et chaude ; on ajoute de l'eau froide jusqu'à ce que tout le plomb soit précipité ; on lave les sulfures par décantations.

La liqueur contient une partie de la chaux, tout le fer et une très-petite quantité de zinc et de nickel; dans le précipité de sulfures se trouvent le plomb, le cuivre, la plus grande partie du zinc et un peu de nickel.

Pour le traitement de la liqueur acide, on néglige la présence de la chaux. On expulse l'hydrogène sulfuré ; on sépare le soufre par filtration ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, on précipite cet oxyde par l'ammoniaque. Le volume du précipité est ordinairement assez fort, et on ne peut pas espérer d'enlever à l'oxyde de fer, par des lavages prolongés, la chaux, l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel qu'il a entraînés. Après l'avoir lavé deux fois par décantations avec de l'eau ammoniacale, on le dissout dans l'acide azotique ; on recommence la précipitation par l'ammoniaque, et les lavages avec de l'ammoniaque très-étendue.

On considère alors le peroxyde de fer comme suffisamment pur ; on le pèse après calcination.

On concentre toutes les liqueurs ammoniacales qui contiennent du zinc et du nickel ; on attend pour les traiter qu'on ait achevé la séparation du zinc et du nickel d'avec le cuivre et le plomb.

Le précipité produit par l'hydrogène sulfuré dans la liqueur chlorhydrique est traité par l'acide azotique très-étendu et froid ; on laisse l'acide agir pendant vingt-quatre heures ; on fait ensuite chauffer pendant peu de temps à 100 degrés, afin d'obtenir avec plus de certitude la dissolution de tous les métaux. On sépare le soufre par filtration ; on précipite le plomb par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque ; on lave le précipité avec de l'eau faiblement ammoniacale.

Le carbonate de plomb est ensuite transformé en sulfate ; on pèse le sulfate neutre de plomb, calciné au rouge sombre dans une capsule de porcelaine préalablement tarée.

Les liqueurs ammoniacales contiennent le cuivre, une partie du zinc, un peu de nickel. On les concentre par évaporation ; on acidifie par l'acide chlorhydrique et on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure ; on pèse le cuivre à l'état de sulfure Cu^2S.

Après avoir séparé le sulfocyanure de cuivre, on fait chauffer la liqueur acide à l'ébullition ; on sépare le soufre qui se dépose

Digitized by Google

et on le brûle dans une capsule de porcelaine : si le soufre laisse un résidu appréciable, on le traite par l'acide chlorhydrique, et on réunit la liqueur à la première. On ajoute de l'ammoniaque et on concentre par évaporation.

On réunit toutes les dissolutions ammoniacales qui contiennent les oxydes de zinc et de nickel ; on les acidule par l'acide acétique, et on précipite les deux métaux par l'hydrogène sulfuré ; on lave les sulfures par décantations avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré ; on grille les sulfures sous le moufle.

Le nickel est ordinairement en quantité tellement faible, qu'on peut prendre le poids de la matière grillée comme le poids de l'oxyde de zinc pur.

Si, dans des cas très-rares, le nickel est en quantité notable, il faut dissoudre les oxydes dans un acide et en faire la séparation par le procédé que nous avons décrit précédemment (Voir chap. XIV).

3° *Recherche du barium et du calcium.*— Ces deux métaux sont presque toujours dans une proportion très-faible, et on doit opérer sur un poids très-fort, sur 10 grammes au moins, de matte pour les déterminer avec quelque approximation.

On attaque la matte par l'acide chlorhydrique concentré ; on étend de beaucoup d'eau ; on porte la liqueur à l'ébullition, et on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré. On lave les sulfures par décantations avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et chargée d'hydrogène sulfuré.

Le volume du précipité étant très-grand, les lavages sont nécessairement très-longs. Les liqueurs acides décantées contiennent, avec la chaux et la baryte, le fer, une partie du zinc, du nickel, quelquefois même un peu d'arsenic.

On sature par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré ; on lave le nouveau précipité par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate. On acidifie légèrement les liqueurs par l'acide chlorhydrique, afin de précipiter l'arsenic et le nickel à l'état de sulfures. Il faut encore laver le précipité, chauffer à 100 degrés les liqueurs décantées, et filtrer pour séparer le soufre.

A la suite de toutes ces opérations on obtient des liqueurs acides d'un volume énorme, qui contiennent la chaux et la baryte ; on les concentre par évaporation lente ; on précipite enfin,

Digitized by Google

avec les précautions que nous avons fait connaître, la baryte par quelques gouttes d'acide sulfurique, et la chaux par l'oxalate d'ammoniaque en saturant les acides par l'ammoniaque. On pèse les deux terres alcalines à l'état de sulfates.

Observation. — Lorsque tous les résultats ont été obtenus, on compare la proportion du soufre à celle des métaux et de l'arsenic, afin de constater si la matte contient seulement des sulfures, ou bien si elle doit renfermer des arséniures et des antimoniures. On cherche ensuite à reconnaître si, en traitant la matte par l'acide chlorhydrique, il y a dégagement d'hydrogène arsenié et d'hydrogène antimonié. Ces composés gazeux ne peuvent prendre naissance que dans le cas où la matte renferme des arseniures et des antimoniures.

On n'a ainsi qu'une vérification bien incertaine des résultats obtenus dans l'analyse ; mais on ne doit pas la négliger.

MINERAIS ET MATTES GRILLÉS.

Les minerais et les mattes sont grillés, soit en morceaux en grands tas ou dans des cases, soit réduits en sables fins dans des fours à réverbère.

Grillage en tas.

Dans le grillage en tas [1], les actions chimiques et calorifiques sont très-irrégulières ; la composition du produit varie dans les limites les plus étendues d'un morceau à l'autre, et pour chacun de la surface au centre : il est impossible de prélever un échantillon moyen qui représente approximativement le minerai grillé.

Il n'est jamais utile de faire une analyse de ce produit ; on ne peut même pas déterminer approximativement le degré d'avancement de l'oxydation par des essais faits par la voie sèche. Les ingénieurs ou les contre-maîtres doivent se rendre compte du résultat qui a été obtenu, soit d'après l'aspect du minerai grillé, soit d'après les conditions dans lesquelles le grillage a été fait.

Nous n'avons donc pas à nous occuper de l'analyse des minerais grillés en tas.

Grillage en cases.

Le grillage en cases s'applique plus ordinairement aux mattes qu'aux minerais : elles sont ordinairement grillées à plusieurs feux, et l'oxydation pénètre jusqu'au centre des morceaux. Le

[1] Le grillage en tas n'est appliqué que dans un très-petit nombre de localités à la galène qui doit être employée comme réactif dans le traitement des minerais aurifères.

Digitized by Google

produit du grillage est encore très-irrégulier; mais il est possible de prélever des prises d'essai, qui représentent approximativement la composition des mattes grillées : on peut donc les soumettre à l'analyse ou aux essais par la voie sèche.

On fait rarement l'analyse des mattes grillées; il suffit, dans la plupart des cas, de déterminer par voie sèche le rendement en matte, et la teneur en plomb et en argent. L'essai pour matte permet de comparer entre elles les mattes qui sont grillées à différentes époques dans la même usine, et donne par suite des indications très-utiles sur le degré relatif d'avancement de l'oxydation.

Nous indiquerons plus loin, et dans le paragraphe 5, de quelle manière doivent être conduits les essais pour mattes, pour plomb et pour argent.

L'analyse des mattes grillées est toujours très-longue, car ces produits d'art contiennent des sulfures, des sulfates, des arséniures et des antimoniures, des arséniates et des antimoniates, des oxydes de plomb, de fer, de cuivre, de zinc, de nickel, etc. Ils ne renferment pas de silicates, ils ne contiennent pas ou ils ne contiennent qu'une très-faible proportion de terres alcalines, et, sous ce rapport, leur analyse est moins longue et moins difficile que celle des minerais grillés au réverbère.

Nous décrirons l'analyse des minerais grillés, et il sera facile de comprendre, d'après l'observation que nous venons de faire, de quelle manière il convient de procéder à l'analyse des mattes grillées.

Grillage dans des fours à réverbère.

Le grillage des minerais au four à réverbère est fait un peu différemment dans diverses usines. L'opération est toujours divisée en deux périodes distinctes : dans la première, on cherche à oxyder les sulfures, aussi complétement que possible, à une température assez basse pour qu'il ne se produise pas de fusion; dans la seconde, on agglomère les matières avec plus ou moins de rapidité. On retire du four les minerais seulement agglomérés, ou bien complétement fondus.

Après la première période, les minerais ne sont jamais parfaitement oxydés : ils retiennent une proportion variable de sulfures non altérés; ils contiennent des oxydes, des carbonates, des sulfates, des silicates, des arséniates, des antimoniates de chaux, de baryte, d'alumine, de fer, de plomb, de zinc, de cuivre, etc., du quartz, de l'argile, du fluorure de calcium.

Digitized by Google

Leur composition varie dans des limites très-étendues, suivant les soins apportés à l'opération, le degré de chaleur auquel les minerais ont été exposés, la nature des sulfures métalliques et des gangues terreuses, la richesse en galène, etc.

Période d'oxydation. — Les minerais qui renferment une forte proportion de grains de galène presque pure sont plus difficiles à oxyder complétement que les produits fins de la préparation mécanique, qui contiennent en mélange presque intime la galène et les gangues terreuses.

Pour les minerais pyriteux, la proportion des sulfates qui se produisent dans cette période d'oxydation est toujours plus grande que pour les minerais à gangues terreuses, ne renfermant pas de pyrites.

Il est, du reste, peu utile d'insister ici sur ce sujet : nous ferons seulement observer que, à la fin de la période d'oxydation, les minerais ont été rendus à peu près homogènes par le travail incessant des ouvriers ; il est facile de prélever une prise d'essai qui représente assez exactement la composition moyenne des minerais oxydés.

Période d'agglomération. — Pendant la seconde période, les actions chimiques sont très-différentes suivant qu'on pousse le feu lentement ou rapidement, suivant qu'on fait sortir du four les minerais grillés, seulement agglomérés ou complétement fondus. Lorsque l'agglomération se produit avec lenteur, le quartz et la gangue argileuse agissent sur les sulfates formés pendant la première période ; l'acide sulfurique est presque complétement expulsé. Au contraire, lorsque les minerais oxydés sont chauffés rapidement jusqu'à fusion, les sulfates ne sont pas décomposés, ou ne le sont qu'en très-faible proportion ; ils se retrouvent en grande partie dans la matière qu'on fait couler hors du four.

Dans les deux cas, les parties du minerai qui ont échappé à l'oxydation pendant la première période, restent à l'état de mélange dans les matières agglomérées ou fondues ; elles ne subissent plus d'action appréciable de la part des gaz oxydants, avec lesquels elles ne peuvent plus être en contact intime.

Remarque. — Les mattes plombeuses sont rarement grillées seules dans les fours à réverbère ; on les mélange le plus ordinairement avec les minerais : il en est de même des fumées qui sont recueillies dans les chambres de condensation. Ces additions in-

Digitized by Google

fluent d'une manière notable sur la composition des minerais grillés, mais elles ne changent que les proportions des divers composés qui se produisent dans les deux périodes de l'opération.

L'analyse des minerais grillés, agglomérés ou fondus, est extrêmement pénible, et elle ne peut être faite dans les usines qu'à de longs intervalles ; elle donne des renseignements utiles, mais seulement comme termes de comparaison.

Ainsi, par exemple, les minerais passés au grillage restant à peu près constants, le travail restant le même pendant plusieurs mois, on prélève chaque jour des prises d'essai des minerais grillés, on pulvérise tous les échantillons, et on en prend une certaine quantité pour les soumettre à l'analyse. On procède de la même manière, et pendant un temps également assez long, soit lorsque la nature ou la richesse des minerais a changé, soit lorsqu'une modification a été apportée au travail. En comparant les résultats des diverses analyses, on peut reconnaître de quelle manière il convient de conduire l'opération pour chaque minerai en particulier.

Les renseignements donnés par les analyses arrivent trop tard pour servir de contrôle au travail journalier ; pour ce contrôle, on est obligé de se contenter des essais pour mattes faits par voie sèche. On fond rapidement, dans un creuset de terre, 10 grammes de minerai grillé, mélangé avec 10 grammes de borax ; après refroidissement, on casse le creuset et on pèse le culot de matte.

Les poids des culots ne représentent pas d'une manière certaine la proportion des sulfures, des arséniures, et généralement des composés divers qui ont échappé à l'oxydation. Pendant la fusion rapide avec le borax, ces composés et les produits oxydés réagissent partiellement, et, de plus, très-irrégulièrement. C'est à peine si on peut comparer entre eux les minerais grillés, sous le rapport du degré d'avancement de l'oxydation, d'après les poids des culots de matte. On peut seulement reconnaître que l'opération a été mal conduite quand le poids du culot de matte dépasse certaines limites.

Les essais par voie sèche pour plomb et pour argent donnent des indications beaucoup plus certaines sur la richesse des minerais grillés ; ces essais sont faits régulièrement dans toutes les usines.

Nous ne citerons aucun exemple numérique de la composition

Digitized by Google

des minerais grillés : les résultats des analyses ne peuvent présenter de l'intérêt que si on les compare à la composition des minerais eux-mêmes et à celles de tous les produits importants du traitement.

Analyse. — Nous décrirons l'analyse d'un échantillon moyen prélevé avec les précautions convenables, et représentant un poids considérable de minerais grillés et agglomérés. Les minerais contiennent de la galène, un peu de blende, de pyrite de fer et de pyrite arsenicale. Les gangues terreuses sont le quartz, les schistes argileux, le sulfate de baryte et le carbonate de chaux.

Il faut déterminer le soufre à l'état de sulfures, le soufre à l'état de sulfates, l'acide arsénique, l'acide silicique, l'alumine, la chaux, la baryte, les oxydes de fer, de zinc et de plomb.

Il n'est pas possible de reconnaître à quels métaux le soufre est combiné, quels oxydes sont à l'état libre, à l'état de sulfates, à l'état de silicates. Il serait difficile, et du reste peu important, de chercher quelle proportion de l'arsenic est à l'état d'arséniures et à l'état d'arséniates. Le degré d'avancement de l'oxydation ne peut être estimé que d'après la proportion du soufre qui entre à l'état de sulfures dans la composition des minerais grillés.

Nous ferons observer, en outre, que nous choisissons un des exemples les plus simples qui puissent se présenter. Divers minerais contiennent du spath fluor, du cuivre gris, du cuivre pyriteux, du fer carbonaté, etc. D'après les explications que nous allons donner pour un exemple relativement simple, il sera facile de comprendre les modifications qu'il serait nécessaire de faire pour des minerais plus complexes.

L'analyse exige plusieurs séries d'opérations :

1° *Détermination du soufre.* — On traite, par l'acide chlorhydrique concentré 5 grammes du minerai porphyrisé ; on fait passer le gaz qui se dégage dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre ; on dose le soufre dans le précipité qui se produit dans cette dissolution.

2° *Dosage de l'acide sulfurique.* — On fait chauffer à 100 degrés, et pendant douze heures au moins, 3 grammes du minerai porphyrisé dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude ; on lave longtemps la partie insoluble avec de l'eau bouillante. La dissolution contient la totalité de l'acide sulfurique, un

Digitized by Google

peu de silice et une proportion assez faible d'oxydes de plomb et de zinc. Pour le dosage de l'acide sulfurique, il est inutile de tenir compte de ces oxydes, mais il faut avoir égard à la présence de la silice.

On acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique; on étend de beaucoup d'eau, et on laisse en repos pendant plusieurs jours; une partie de la silice se dépose; on la sépare par décantation et par filtration. On verse du chlorure de barium dans la liqueur; on lave à plusieurs reprises, par décantations, le sulfate de baryte qui est précipité; on le purifie avec les précautions ordinaires; on le pèse après calcination.

Ainsi que nous l'avons dit dans notre premier volume, ce sulfate retient quelquefois une proportion très-notable de silice; il est donc très-prudent de le traiter par le carbonate de soude, par voie humide ou par fusion, de laver longtemps à l'eau bouillante le carbonate de baryte insoluble, de dissoudre la baryte dans l'acide chlorhydrique, et de la précipiter par l'acide sulfurique: on pèse le sulfate de baryte ainsi reproduit.

La différence entre les deux poids de sulfate est quelquefois très-faible; on calcule alors la proportion de l'acide sulfurique d'après la première pesée; mais, dans certains cas, la différence est fort notable, et on doit prendre la seconde pesée comme point de départ du calcul de l'acide sulfurique.

3° *Détermination de l'acide silicique et des oxydes.* — On attaque par l'acide azotique concentré 3 grammes du minerai porphyrisé; on évapore à siccité; on traite le résidu par l'acide chlorhydrique étendu; on fait chauffer à 60 degrés environ, jusqu'à ce que la partie insoluble devienne blanche; on la lave longtemps à l'eau bouillante. Les lavages sont très-longs, car il s'agit de dissoudre un poids assez fort de chlorure de plomb. La partie insoluble contient la silice et une certaine quantité de sulfate de baryte; dans la dissolution se trouvent l'acide arsénique, une partie de l'acide sulfurique, les oxydes métalliques, l'alumine et la chaux.

Partie insoluble. On pèse le mélange de silice et de sulfate de baryte, après l'avoir calciné au rouge sombre seulement. On décompose ensuite le sulfate de baryte par le carbonate de soude; on lave longtemps à l'eau bouillante le carbonate de baryte indissous; on dissout la baryte par l'acide chlorhydrique, et on la précipite par

Digitized by Google

l'acide sulfurique. On pèse le sulfate de baryte, et on conclut la silice par différence.

Les minerais grillés contiennent bien rarement du quartz libre; lorsque le cas se présente, on peut évaluer assez exactement le quartz dans les dernières opérations que nous venons de décrire. Il se trouve avec la silice et le sulfate de baryte; il n'est pas attaqué par le carbonate de soude, lorsqu'on fait agir ce réactif par voie humide pour transformer le sulfate de baryte en carbonate; il reste indissous, avec un peu de silice, par l'acide chlorhydrique. On le sépare de la silice en traitant le mélange par une dissolution étendue de potasse; on le pèse après l'avoir lavé à l'eau bouillante et calciné au rouge sombre.

Dissolution.

On verse un peu de chlorure de barium dans la liqueur chaude et très-étendue, afin de précipiter l'acide sulfurique; on lave et on purifie le sulfate de baryte avec les mêmes soins que s'il s'agissait de doser l'acide sulfurique. On réunit toutes les liqueurs, et on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré; on étend d'eau, si cela est nécessaire, pour que la précipitation du plomb soit totale. On lave le précipité par décantations, d'abord avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, ensuite avec du sulfhydrate étendu. On met à part les eaux de lavages qui contiennent du sulfhydrate, elles renferment le sulfure d'arsenic précipité par l'hydrogène sulfuré.

La partie insoluble dans le sulfhydrate contient tout le plomb et une grande partie du zinc à l'état de sulfures. Nous avons indiqué précédemment de quelle manière il convient de procéder à la séparation du plomb et du zinc. On pèse le plomb à l'état de sulfate neutre calciné au rouge sombre. On obtient le zinc dans une liqueur ammoniacale qui renferme de l'acide sulfurique; on précipite le zinc à l'état de sulfure par le sulfhydrate; on lave le précipité par décantations avec du sulfhydrate étendu; on dissout le sulfure de zinc dans l'acide chlorhydrique; on expulse l'hydrogène sulfuré; on sépare le soufre par filtration; on ajoute de l'ammoniaque, et on conserve la liqueur jusqu'à ce qu'on ait séparé la portion du zinc qui est restée dans la dissolution chlorhydrique.

Cette dissolution contient un peu de zinc et d'arsenic, tout le fer, l'alumine et la chaux du minerai grillé, et la baryte qui a été ajoutée en très-faible excès pour la précipitation de l'acide sul-

Digitized by Google

furique. On expulse l'hydrogène sulfuré ; on sépare le soufre par filtration ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde ; on ajoute de l'ammoniaque en excès, et on porte à l'ébullition : le peroxyde de fer et l'alumine sont précipités ; ils entraînent un peu d'oxyde de zinc, de chaux et de baryte.

On lave le précipité, on le dissout dans l'acide azotique ; on évapore la liqueur à sec, on fait chauffer à 160 degrés environ ; on traite la matière ainsi modérément calcinée par une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque ; le peroxyde de fer et l'alumine restent seuls insolubles, on les pèse après lavage et calcination. On procède ensuite à la séparation de l'alumine et de l'oxyde de fer, et au dosage du fer ; on évalue l'alumine par différence.

On réunit la dissolution d'azotate d'ammoniaque à la liqueur ammoniacale qui contient une partie de l'oxyde de zinc, de la chaux et de la baryte ; on acidule par l'acide acétique et on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré. Après avoir lavé le précipité avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, on met le sulfure de zinc dans la liqueur ammoniacale qui contient le reste de ce métal, et qui a été obtenue dans le traitement des sulfures précipités par l'hydrogène sulfuré dans la liqueur chlorhydrique. On ajoute un peu de sulfhydrate. On pèse enfin l'oxyde de zinc obtenu par le grillage du sulfure.

Pour doser la chaux qui est contenue avec un peu de baryte dans la liqueur acétique, on expulse l'hydrogène sulfuré, on sépare le soufre ; on ajoute de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque ; on calcine les deux oxalates de chaux et de baryte sous le moufle ; on dissout les deux terres alcalines dans l'acide chlorhydrique ; on précipite la baryte par quelques gouttes d'acide sulfurique. Après avoir lavé et séparé le précipité, on ajoute de nouveau de l'ammoniaque et de l'oxalate ; on pèse la chaux à l'état de sulfate.

Dans ces opérations on néglige la petite quantité d'arsenic qui est restée en dissolution dans l'acide chlorhydrique, après l'action de l'hydrogène sulfuré : on peut seulement déterminer la fraction de l'arsenic qui a été précipitée avec les sulfures de plomb et de zinc, et qui se trouve en dissolution dans le sulfhydrate. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; on lave le précipité par décantations ; on dissout l'arsenic dans une petite

Digitized by Google

quantité d'eau régale, et on précipite l'arsenic à l'état d'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque.

Il est rare qu'on ait à peser l'arséniate ; on peut seulement, dans la plupart des cas, apprécier la proportion de l'arsenic d'après le dépôt plus ou moins appréciable qui se forme dans la liqueur ammoniacale, en s'attachant aux parois de la fiole.

4° *Recherche de l'arsenic.* — Les opérations dont nous venons de parler font connaître si le minerai grillé contient seulement des traces d'arsenic ou s'il en contient une quantité dosable. Dans le premier cas, on cherche à évaluer l'arsenic en opérant sur 1 gramme du minerai, et en se servant de l'appareil de Marsh. Dans le second cas, on doit s'efforcer de déterminer l'arsenic avec quelque approximation.

Nous décrirons brièvement les opérations :

Appareil de Marsh.

On attaque 1 gramme de minerai par l'acide azotique, on évapore à sec, et on traite le résidu par l'acide azotique un peu étendu. On sature l'acide par l'ammoniaque, et on lave le précipité avec de l'eau faiblement ammoniacale, en procédant seulement par décantations. Le précipité très-complexe qui est produit par l'ammoniaque contient tout l'acide arsénique, avec une proportion très-forte d'alumine, de peroxyde de fer, d'oxydes de plomb et de zinc, de chaux, etc. On l'imprègne d'acide sulfurique, et on chauffe à 100 degrés pendant quelques heures, afin d'expulser la petite quantité d'acide azotique que les lavages n'ont pas enlevée ; on ajoute un peu de sulfate d'ammoniaque et beaucoup d'alcool ; on lave la partie insoluble avec de l'alcool.

On ajoute de l'eau à la liqueur alcoolique ; on expulse complétement l'alcool par la chaleur ; on verse un peu de perchlorure de fer dans la liqueur acide, et on sature par l'ammoniaque. Après avoir lavé le précipité, on le traite par l'acide sulfurique, et on essaye la liqueur dans l'appareil de Marsh.

Dans la dernière partie des opérations, on peut craindre la présence de matières organiques : il est en effet très-difficile d'expulser entièrement l'alcool, en évitant toute action des acides sur ce composé. Dans le cas où la liqueur acide, contenant l'acide arsénique et le peroxyde de fer, renferme soit un peu d'alcool, soit des substances organiques provenant de sa décomposition partielle, on n'est pas certain de précipiter tout l'acide arsénique par l'ammoniaque : il reste presque toujours une pe-

Digitized by Google

tite quantité de cet acide dans la liqueur ammoniacale, qui retient une partie du peroxyde de fer ; on évite cette cause d'erreur en opérant de la manière suivante :

Après avoir expulsé l'alcool par la chaleur, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide ; on sature par l'ammoniaque ; on lave avec du sulfhydrate faible le précipité de sulfures métalliques ; on le sépare par filtration.

On décompose ensuite le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique. L'arsenic se trouve alors à l'état de sulfure dans le précipité qui est produit ; on lave le précipité par décantations ; on dissout l'arsenic dans l'eau régale ; on ajoute un peu de perchlorure de fer, et on sature par l'ammoniaque. Le précipité bien lavé est traité par l'acide sulfurique, et le liquide acide est essayé dans l'appareil de Marsh.

Dosage de l'arsenic. Lorsque l'arsenic est en quantité dosable, il faut opérer sur 5 grammes au moins de minerai : on doit encore suivre la même marche, obtenir une liqueur alcoolique contenant un peu d'acide sulfurique, l'acide arsénique, une très-petite quantité d'oxydes de fer et de zinc.

Après avoir expulsé l'alcool et précipité les métaux à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; on lave le précipité par décantations ; on le reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on fait sécher à 100 degrés ; on pèse de nouveau ; on détermine le soufre en opérant sur une partie du précipité, et on évalue l'arsenic par différence

Observations. — Les minerais grillés et agglomérés ne contiennent pas ordinairement de carbonates ; il est cependant toujours utile de constater leur absence, en traitant une certaine quantité de minerai par l'acide azotique étendu. Si l'acide produit une effervescence appréciable, il faut faire encore une série d'opérations ; on traite de 5 à 10 grammes de minerai par l'acide azotique concentré ; on fait passer le gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; on calcule l'acide carbonique d'après le poids du carbonate de baryte.

Les minerais grillés sont quelquefois refroidis avec de l'eau ; ils sont souvent conservés dans des magasins humides, et dans les deux cas ils contiennent une proportion notable d'eau hygrométrique. On la détermine par les procédés ordinaires, par

Digitized by Google

dessiccation sous la cloche de la machine pneumatique, ou par l'action suffisamment prolongée d'une température un peu supérieure à 100 degrés.

Lorsque toutes les déterminations ont été faites, on porte au tableau de l'analyse les nombres obtenus, pour l'eau hygrométrique, pour l'acide carbonique, pour le soufre, pour l'acide sulfurique, pour l'acide arsénique, pour l'acide silicique, pour l'alumine et la chaux, pour les oxydes métalliques, sans chercher à reconstituer les sulfures, sulfates, silicates, etc.

La somme de tous ces nombres est un peu supérieure à 100, lorsque toutes les opérations ont été faites avec les soins convenables : en effet, les métaux sont portés à l'état d'oxydes, tandis qu'une fraction plus ou moins grande de ces métaux est combinée avec le soufre et souvent même avec l'arsenic.

On doit toujours écrire à la suite du tableau de l'analyse les résultats obtenus par voie sèche, dans les essais pour mattes, pour plomb et pour argent.

SCORIES.

On obtient dans le traitement des minerais de plomb des *crasses*, des *oxysulfures* et des *scories* de composition très-variable. On désigne plus particulièrement sous le nom de scories celles de ces matières qui sont parfaitement fondues.

En traitant au four à réverbère, et par réaction, des minerais très-riches et contenant très-peu de quartz, on arrive à séparer la majeure partie du plomb à l'état métallique ; le reste du métal se trouve dans des matières scoriacées, agglomérées fortement, quelquefois même complétement fondues, qui renferment des oxydes, des sulfures, des sulfates, des fluorures, des silicates, en proportions très-variables.

Les scories qui sont produites au réverbère, dans la réduction de la galène par le fer, contiennent des silicates de fer, de plomb, etc., et du sulfure de fer assez régulièrement disséminé dans la masse.

Les scories obtenues au four à manche, dans la fusion des minerais grillés avec addition de sulfate de baryte, d'oxyde de fer, de fer métallique ou de fonte, de scories de forge et de fondants divers, sont principalement composées de silicates ; mais

Digitized by Google

elles contiennent une proportion très-appréciable de sulfates, d'arséniates, de fluorures, de sulfures, etc.

Enfin, toutes les matières scoriacées retiennent des grenailles de plomb métallique et de matte, réparties presque toujours avec la plus grande irrégularité. Elles sont plus ou moins riches en plomb, et elles contiennent fréquemment de l'argent. Leur teneur en argent dépend en partie de la nature des minerais et du procédé de traitement adopté. En général cette teneur en argent est négligeable dans les matières scoriacées qui ne renferment pas de sulfures ; elle est très-forte dans les oxysulfures, dans les crasses et dans les scories silicatées, qui contiennent du sulfure de fer, des grenailles de matte et de plomb.

Il nous est impossible d'examiner séparément toutes les matières de cette nature qui sont produites dans la métallurgie du plomb. Nous ne citerons qu'un petit nombre d'exemples de la composition des scories. Nous décrirons ensuite la marche qu'il convient de suivre pour l'examen des scories produites au four à manche, dans le traitement des minerais grillés au réverbère et fortement agglomérés, mélangés pour la fusion avec des scories, avec des matières plombeuses diverses, telles que les fonds de coupelle, les débris de fours, les litharges sales, avec des fondants terreux, et avec des réactifs, sulfate de baryte et minerai de fer.

SCORIES.

	Vialas.	La Pise.	Halsbrück.	Pontgibaud.
Silice	34,20	37,33	51,13	37,55
Protoxyde de fer	26,35	30,27	17,20	34,20
Alumine	5,20	4,50	1,10	2,10
Chaux	6,15	17,30	4,70	12,10
Baryte	4,60	»	14,00	1,25
Magnésie	2,20	2,17	»	»
Oxyde de zinc	7,50	»	»	»
Oxyde de plomb	8,65	2,45	1,10	7,50
Acide phosphorique	»	»	»	0,20
Acide arsénique	0,25	»	»	0,55
Fluor	»	»	5,30	2,10
Soufre	2,20	5,48	»	3,15
Acide sulfurique	2,50	»	6,20	0,20
	99,80	99,50	100,73	100,90
Argent aux 100 kilogr.	4gr,00	5gr,00	traces	4gr,50

Dans ces analyses, le fer a été pesé à l'état de peroxyde ; on l'a porté en totalité à l'état de protoxyde, dans l'impossibilité de

Digitized by Google

déterminer quelle portion du métal se trouve à l'état de sulfure; de même, pour les deux échantillons qui contiennent du fluor, on n'a pas pu reconnaître quels sont les métaux combinés avec le fluor, tous ont été portés comme oxydes au tableau de l'analyse.

La scorie de *Vialas* provient de la fusion au four à manche de minerais riches en argent, contenant des gangues très-diverses : quartz, sulfate de baryte, schistes, carbonate de chaux, dolomie, fer carbonaté, grillés et fortement agglomérés dans un réverbère. On ajoute dans les lits de fusion des scories de l'opération, des fonds de coupelle, du sulfate de baryte en petits fragments, et du minerai de fer à gangue quartzeuse.

La scorie est d'un vert très-foncé, très-fluide au moment où elle sort du four. Elle dégage de l'hydrogène sulfuré lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique concentré; le soufre qu'elle renferme paraît se trouver à l'état de matte disséminée dans la masse des silicates. La scorie bien porphyrisée est complétement attaquée par l'acide chlorhydrique concentré.

La scorie de la *Pise* (Gard) est obtenue dans le traitement au four à manche de minerais très-pyriteux, grillés et agglomérés au réverbère. On passe dans les lits de fusion de la chaux et du minerai de fer à peu près exempt de gangue.

Elle est d'un vert un peu moins foncé que la scorie de Vialas. Elle laisse dégager de l'hydrogène sulfuré quand on la traite par l'acide chlorhydrique étendu, ce qui permet de supposer que le soufre se trouve en grande partie à l'état de protosulfure de fer. La teneur en argent de cette scorie est très-élevée, relativement à la richesse des minerais en argent et à la faible proportion de plomb que contient la scorie; l'argent est retenu à l'état de sulfure par le sulfure de fer.

La scorie de *Halsbrück* (Saxe) provient d'un ancien traitement au four à manche de minerais de plomb grillés et de minerais d'argent à gangue barytique, avec addition de spath fluor comme fondant. Elle est d'un vert assez pâle, et très-difficilement attaquée par l'acide chlorhydrique concentré. Elle est extrêmement pauvre en plomb, et elle ne contient pas une quantité appréciable d'argent.

En comparant les teneurs en plomb et en argent des scories de la *Pise* et de *Halsbrück*, on peut expliquer une des réactions les plus curieuses de la métallurgie du plomb.

Digitized by Google

Dans le traitement des minerais grillés de la Pise, l'agent de réduction le plus énergique de l'oxyde de plomb est le protosulfure de fer; ce réactif se trouve en excès dans la scorie, et détermine la décomposition presque complète de l'oxyde de plomb; mais le sulfure de fer retient dans la scorie une proportion appréciable de sulfure d'argent.

Dans l'ancien traitement de Halsbrück, l'oxyde de plomb a été réduit entièrement par le combustible; la scorie ne retient pas de sulfures et n'est pas argentifère; elle est pauvre en plomb, bien qu'elle contienne plus de 50 pour 100 de silice

. Dans les scories du four à manche, la teneur en plomb est généralement très-forte lorsque la proportion de silice dépasse 40 pour 100. Il faut bien se garder cependant de conclure que le mode de traitement anciennement suivi à l'usine de la Saxe est supérieur au traitement adopté à la Pise. L'appauvrissement des scories à Halsbrück n'a pu être obtenu qu'aux dépens du rendement en plomb et en argent. La consommation de combustible a dû être très-forte, ce qui a entraîné, comme conséquence inévitable, une perte très-grande de plomb et d'argent par volatilisation.

La scorie de *Pontgibaud* (Puy-de-Dôme) provient du traitement au four à manche de minerais grillés, et presque fondus, au réverbère. Les minerais contiennent comme gangues de l'argile, du calcaire, du quartz, du spath fluor et du sulfate de baryte; ils sont assez pyriteux. On ajoute aux lits de fusion des scories anciennes, des fonds de coupelle et de la ferraille.

La scorie est d'un vert foncé; elle a l'éclat un peu résineux. L'acide chlorhydrique étendu l'attaque partiellement, avec dégagement d'hydrogène sulfuré; le soufre se trouve en grande partie à l'état de protosulfure de fer; mais la scorie contient beaucoup de grenailles de matte.

La scorie pulvérisée et passée au tamis de soie n'est pas complétement attaquée par l'acide chlorhydrique; l'acide ne décompose complétement les silicates qu'après porphyrisation parfaite. Nous ferons observer que cette scorie répond à un traitement défectueux; elle est riche en plomb, quoique la proportion de sulfure de fer contenu soit assez forte pour retenir une quantité notable d'argent.

Analyse. — L'analyse des scories est extrêmement longue, et

Digitized by Google

n'est faite que bien rarement dans les usines ; on se contente presque toujours de faire, par voie sèche, l'essai pour plomb et l'essai pour argent.

L'essai pour plomb donne des résultats insuffisants, car les pertes de métal sont énormes ; on ne parvient à tirer des indications comparables des résultats obtenus par les essais qu'en déterminant, pour un grand nombre d'échantillons, la teneur réelle en plomb des scories essayées.

L'essai pour argent donne des nombres plus certains, et cela est fort heureux, car il est impossible de contrôler par des analyses les nombres obtenus par la voie sèche.

Nous décrirons, dans le paragraphe 6 et dans le chapitre suivant, les procédés d'essai par voie sèche ; nous nous occuperons ici seulement de l'analyse.

On ne doit soumettre aux opérations de la voie humide que des échantillons prélevés avec la plus grande attention, représentant exactement la composition moyenne des scories qui proviennent du traitement de minerais déterminés, et qui répondent à une allure spéciale des fours.

Il faut en effet que les analyses d'un très-petit nombre d'échantillons puissent mettre en évidence la composition qu'il convient d'obtenir pour les scories dans un bon travail, et les raisons pour lesquelles les scories qui ont été produites dans des conditions déterminées manquent de fluidité, ou bien sont riches en plomb ou en argent.

La proportion de grenailles de plomb métallique et de matte ne peut pas être donnée par les analyses ; il est indispensable de séparer autant que possible les grenailles avant de commencer les opérations.

La marche qu'il convient de suivre est celle que nous avons décrite pour l'analyse des minerais grillés et agglomérés, au moins lorsque les scories ne renferment pas de fluor, ce qui se présente fréquemment. Les opérations sont un peu plus compliquées pour les scories contenant des fluorures, et nous devons donner quelques explications pour ce cas spécial.

L'analyse comprend plusieurs séries d'opérations.

1° *Dosage du soufre.* — 2° *Détermination de l'acide sulfurique.* — 3° *Recherche de l'arsenic.* — Ces trois séries d'opérations sont conduites absolument comme pour les minerais grillés. L'arsenic

Digitized by Google

est généralement en quantité très-faible, et on peut l'évaluer à l'aide de l'appareil de Marsh.

4° *Evaluation du fluor.* — On procède comme nous l'avons exposé dans notre premier volume.

On fait fondre au creuset de platine, et sous le moufle, 5 grammes de scorie porphyrisée, mélangée intimement avec 30 grammes de carbonates alcalins. On traite par l'eau la matière fondue; après avoir séparé par filtration la partie insoluble, on étend de beaucoup d'eau; on acidule faiblement par l'acide azotique; on laisse en repos pendant plusieurs jours; on ajoute du carbonate d'ammoniaque en très-faible excès. Le précipité est ensuite séparé et lavé par décantations, et le fluor est précipité par un sel de chaux; le précipité séché à 100 degrés est traité par l'acide acétique très-étendu. Le fluor est calculé d'après le poids de la matière qui reste indissoute dans cet acide, et qui est considérée comme du fluorure de calcium pur.

Dans ces opérations, on ne tient pas compte de l'acide phosphorique; cet acide se trouve ordinairement en très-faible proportion, et il est entièrement précipité avec l'alumine par le carbonate d'ammoniaque. Dans un très-petit nombre de cas spéciaux, les scories peuvent contenir une forte proportion d'acide phosphorique, et on en est prévenu par la nature des minerais traités: on ajoute alors une quantité suffisante d'azotate d'alumine à la liqueur azotique, avant de la traiter par le carbonate d'ammoniaque.

5° *Recherche de l'acide phosphorique.* — On traite par l'acide azotique 10 grammes de scorie porphyrisée; on fait chauffer pendant vingt-quatre heures à 50 ou à 60 degrés; on évapore à sec, et on reprend par l'acide azotique. Les silicates ne sont pas ordinairement décomposés en totalité; mais il est permis d'admettre que tout l'acide phosphorique se trouve dans la liqueur azotique avec une forte proportion d'alumine, de chaux, de baryte, de magnésie, d'oxydes de fer et de zinc, avec une certaine quantité d'oxyde de plomb.

Après avoir séparé et lavé la matière insoluble, on traite la liqueur acide par l'acide sulfurique; on évapore, en chauffant assez longtemps et assez fortement pour expulser l'acide azotique; on ajoute du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool. On procède à la recherche de l'acide phosphorique contenu dans la

Digitized by Google

liqueur alcoolique en suivant la marche que nous avons déjà tracée à diverses reprises.

Nous admettrons que le poids du phosphate de magnésie est très-faible, et qu'on peut négliger la présence de l'acide phosphorique pour les séparations et pour les dosages des oxydes.

6° *Dosages des oxydes. — Evaluation de la silice.*—La présence des fluorures oblige à modifier beaucoup la série d'opérations que nous avons décrites pour les minerais grillés.

On attaque par l'acide sulfurique 4 grammes de scorie porphyrisée, en opérant dans une capsule de platine et sous une cheminée à tirage actif. On évapore très-lentement à sec, en élevant peu à peu la température jusqu'au rouge sombre. Après refroidissement, on traite la matière par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, en faisant chauffer à l'ébullition; on lave la partie insoluble avec de l'eau bouillante et acidulée, jusqu'à dissolution totale du sulfate de chaux et des oxydes métalliques, Il est même très-prudent de faire sécher à 200 degrés la matière indissoute et de recommencer les lavages avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et chauffée à 100 degrés.

La partie insoluble contient alors la silice et la baryte à l'état de sulfate : on la pèse après calcination ; on décompose ensuite le sulfate de baryte par le carbonate de soude en dissolution concentrée; on dissout le carbonate de baryte dans l'acide chlorhydrique ; on précipite la baryte par l'acide sulfurique ; on pèse le sulfate de baryte. On évalue la silice par différence; on calcule la proportion de la baryte d'après le poids du sulfate. Silice et baryte.

La détermination de la baryte est suffisamment exacte; le nombre obtenu pour la silice est au contraire beaucoup trop faible. En traitant la scorie par l'acide sulfurique, on expulse tout le fluor, en partie à l'état d'acide fluorhydrique, en partie à l'état de fluorure de silicium, et il est impossible d'estimer quelle portion de la silice est volatilisée dans cette partie des opérations.

On calcule la proportion de silice qui a été perdue dans l'hypothèse que tout le fluor a passé à l'état de fluorure de silicium ; on ajoute ce nombre à celui qui a été obtenu par différence pour la silice, dans le traitement du mélange de silice et de sulfate de baryte. Le nombre auquel on arrive ainsi pour la silice de la scorie est probablement trop fort. On a donc pour la silice deux limites qui sont ordinairement assez écartées l'une de l'autre ; en pre-

Digitized by Google

nant la moyenne entre les deux nombres, on n'obtient pour la silice qu'une évaluation assez incertaine.

Oxydes. La détermination des oxydes présente des difficultés spéciales : ils sont contenus dans une liqueur extrêmement étendue, qui renferme de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

Avant de procéder aux séparations et aux dosages, il est nécessaire de se débarrasser de l'acide sulfurique et de la plus grande partie de l'eau.

On concentre la liqueur par évaporation très-lente; on ajoute ensuite du carbonate de soude en assez grand excès, et on fait chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures. On lave par décantations le précipité qui est produit. Les liqueurs alcalines décantées retiennent une petite quantité d'alumine, d'oxyde de fer, d'oxyde de plomb, d'oxyde de zinc et même de magnésie; il est possible de précipiter le fer, le plomb et le zinc; mais il est inutile de chercher à recueillir la petite quantité d'alumine et de magnésie que les liqueurs peuvent contenir.

On les acidifie par l'acide chlorhydrique, on précipite les métaux par l'ammoniaque et par le sulfhydrate; on lave longtemps par décantations le précipité de sulfures, en employant pour le lavage de l'eau chargée de sulfhydrate. On traite les sulfures par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute seulement quelques gouttes d'acide azotique; on sépare le soufre par filtration.

On traite par l'acide chlorhydrique le précipité donné par le carbonate de soude et on réunit les deux liqueurs acides.

On procède alors aux séparations et aux dosages des oxydes de fer, de plomb, de zinc, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie, en suivant la marche précédemment indiquée pour l'analyse des minerais grillés. Les difficultés sont moins grandes, parce que la proportion de l'oxyde de plomb est ordinairement très-faible.

On peut apporter quelques modifications à la série des opérations :

On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide; on étend d'eau, de manière à obtenir la précipitation totale du plomb. Le précipité contient tout le plomb et une grande partie du zinc. Après l'avoir lavé par décantations avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, on dissout les métaux dans l'acide chlorhydrique; on précipite ensuite le plomb par l'ammoniaque et par

Digitized by Google

le carbonate d'ammoniaque; on pèse l'oxyde de plomb chauffé jusqu'à fusion dans une capsule de porcelaine tarée d'avance.

On conserve la liqueur ammoniacale, qui contient seulement une partie de l'oxyde de zinc.

On fait chauffer la liqueur chlorhydrique, afin d'expulser l'hydrogène sulfuré et de rassembler le soufre; après avoir filtré, on fait passer le fer à l'état de peroxyde; on ajoute de l'ammoniaque en excès; on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale. Le précipité contient la totalité de l'oxyde de fer et de l'alumine, avec une certaine quantité d'oxyde de zinc et des terres alcalines.

On dissout le précipité dans l'acide azotique et on recommence la précipitation par l'ammoniaque; on néglige la faible quantité des protoxydes qui sont entraînés par l'alumine et par l'oxyde de fer. On pèse ensemble ces deux peroxydes, calcinés au rouge; on fait la séparation de l'alumine et de l'oxyde de fer lorsque l'alumine est en proportion un peu notable.

On réunit toutes les liqueurs ammoniacales qui contiennent l'oxyde de zinc, la chaux et la magnésie; on les acidule par l'acide acétique, et on précipite successivement le zinc par l'hydrogène sulfuré, la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude.

Observation. — Dans les opérations que nous venons d'indiquer, on néglige les acides arsénique et phosphorique. Dans le cas où les recherches préalablement faites (3°,5°) font connaître que ces acides sont en proportion assez grande pour influer notablement sur les dosages des oxydes, il faut suivre une marche entièrement différente :

Après avoir séparé la silice et le sulfate de baryte, on verse de l'ammoniaque en faible excès dans la liqueur acide; on traite séparément le précipité et la liqueur ammoniacale qui contient seulement une partie de l'oxyde de zinc, de la chaux et de la magnésie.

On fait chauffer le précipité pendant plusieurs heures avec un très-faible excès d'acide sulfurique; on ajoute un peu de sulfate d'ammoniaque et de l'alcool; on lave longtemps à l'alcool le précipité très-volumineux de sulfates. On traite ces sulfates par une dissolution concentrée de carbonate de soude; on lave la partie insoluble avec de l'eau bouillante; on la dissout dans l'acide chlorhydrique. Les liqueurs alcalines contiennent une petite Précipité.

Digitized by Google

quantité d'oxydes; on les acidifie par l'acide chlorhydrique ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré et on sature l'acide par l'ammoniaque ; on dissout les sulfures par l'acide chlorhydrique, et on réunit la liqueur à la précédente.

La dissolution alcoolique contient une fraction des oxydes de fer et de zinc ; on ajoute de l'eau ; on expulse l'alcool par la chaleur ; on précipite les métaux à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque ; les sulfures, lavés avec du sulfhydrate étendu, sont dissous dans l'acide chlorhydrique, et la dissolution est réunie à celle qui contient les oxydes métalliques, l'alumine, la chaux et la magnésie.

Il n'y a pas lieu d'examiner la dissolution de sulfhydrate qui contient seulement l'arsenic et l'acide phosphorique ; on doit craindre de perdre une partie des deux acides arsénique et phosphorique dans l'attaque de la scorie par l'acide sulfurique, et les deux acides ont été déterminés avec une approximation suffisante dans d'autres séries d'opérations.

Les liqueurs chlorhydriques sont traitées comme nous l'avons dit précédemment en décrivant l'analyse des scories ne renfermant pas d'acide phosphorique.

Liqueur ammoniacale.

On acidule la liqueur par l'acide acétique ; on précipite successivement le zinc par l'hydrogène sulfuré, la chaux à l'état d'oxalate, et la magnésie à l'état de phosphate double ammoniacal. On évite de diviser en deux parties les pesées de l'oxyde de zinc, de la chaux et de la magnésie, en réunissant les précipités à ceux qui sont obtenus dans l'autre partie de l'analyse par le traitement de la liqueur chlorhydrique.

Nous n'insistons pas davantage sur ces opérations, parce que les scories de plomb renferment très-rarement une proportion appréciable d'acides phosphorique et arsénique. Les rapides observations que nous venons de présenter, et les explications plus détaillées que nous avons données précédemment, suffisent pour faire comprendre les précautions qui sont indispensables pour obtenir des dosages à peu près exacts.

7° *Recherche des alcalis.* — Les scories qui sont obtenues dans le traitement des minerais de plomb au four à manche contiennent certainement une proportion appréciable d'alcalis lorsque le combustible employé est le charbon de bois, ou bien lorsque les minerais ont des gangues feldspathiques.

Digitized by Google

Les alcalis doivent être déterminés dans une série spéciale d'opérations et en suivant la marche générale que nous avons précédemment tracée pour la recherche des alcalis dans les silicates.

On fait chauffer au rouge vif 10 grammes de la scorie intimement mélangée avec 10 grammes de chaux caustique. On traite la matière par l'acide azotique, on évapore à siccité et on reprend par l'acide azotique ; on verse de l'ammoniaque dans la liqueur acide ; on lave le précipité une seule fois par décantation ; on le redissout dans l'acide azotique et on recommence la précipitation pas l'ammoniaque.

On fait agir ensuite l'hydrogène sulfuré pour achever la précipitation du zinc, et l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux. Après avoir séparé et lavé les précipités, on décompose le sulfhydrate par l'acide oxalique étendu ; on expulse l'hydrogène sulfuré par une chaleur très-modérée ; on attend que le soufre soit nettement rassemblé, et on filtre. La liqueur ainsi obtenue ne contient plus que les alcalis, une partie de la magnésie, de l'ammoniaque et des acides azotique et oxalique.

On évapore lentement à sec ; on fait chauffer le résidu avec précaution, de manière à décomposer les sels ammoniacaux sans s'exposer à des projections ; on traite le résidu par l'acide oxalique, afin d'expulser l'acide azotique ; on évapore à sec et on calcine le résidu au rouge. On reprend par l'eau, qui dissout seulement les carbonates alcalins. On évapore à sec la disssolution, en terminant l'évaporation dans une capsule de platine tarée ; on fait chauffer les carbonates jusqu'à fusion ; on les pèse dans la capsule après refroidissement. On fait ensuite, s'il y a lieu, la séparation de la potasse et de la soude.

FUMÉES.

Dans toutes les usines importantes, on recueille dans des chambres de condensation, et dans des conduits diversement disposés, les matières fines et les métaux volatilisés, qui sont entraînés par les gaz à une distance plus ou moins grande des fours. Les matières condensées sont désignées sous le nom général de *fumées*.

Leur composition est très-variable : elle dépend de la nature des minerais, du mode de travail, et de la disposition des appareils de condensation.

Digitized by Google

Citons, comme exemple, les fumées qui sont recueillies dans une usine dans laquelle on traite de la galène argentifère, mélangée de blende, de sulfure d'antimoine et de pyrites, à gangue de quartz, de schistes, de sulfate de baryte, de carbonate de chaux, etc.

Les minerais sont grillés et agglomérés dans des fours à réverbère; ils sont ensuite fondus dans des fours à manche. Le plomb d'œuvre est coupellé dans de grands fours chauffés à la houille.

Les gaz et flammes sortant de ces trois catégories de fours passent par des conduits séparés dans de grandes chambres de condensation ; les gaz circulent ensuite dans des canaux inclinés, qui les conduisent à une cheminée peu élevée.

Pendant le travail, on voit des fumées blanches, très-lourdes, s'échapper de la cheminée, preuve certaine d'une condensation imparfaite.

D'après cette disposition des appareils, il est facile de se rendre compte de la nature des fumées provenant du grillage, de la fusion des minerais, et de la coupellation.

Fumées du grillage. — Pendant l'oxydation qui est commencée à une température très-basse, et pendant l'agglomération des minerais oxydés qui exige la chaleur rouge, la perte par volatilisation est très-faible pour le plomb et pour l'argent ; l'arsenic et l'antimoine seuls se volatilisent en proportion notable. Mais il y a toujours entraînement des parties fines des minerais par les flammes, soit pendant le chargement, soit pendant les premiers rablages, alors même que les ouvriers ont l'attention de fermer les registres des cheminées en temps opportun.

Ces matières fines se déposent à peu près en totalité dans les conduits, en avant des chambres de condensation ; elles sont presque complétement altérées par les actions de l'air en excès, de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux, contenus dans les gaz qui sortent des fours à réverbère.

Ces fumées contiennent, avec les gangues, telles que le quartz, les schistes, et le sulfate de baryte, de l'oxyde de fer et principalement des sulfates, des carbonates, des arséniates et des antimoniates ; leur richesse en plomb et en argent[1] est peu inférieure

[1] On a observé dans plusieurs usines que les fumées sont très-riches en argent lorsque les minerais traités contiennent une forte proportion de blende. La grande volatilisation

Digitized by Google

à celle des minerais eux-mêmes ; elles contiennent ordinairement une proportion un peu plus forte d'arsenic et d'antimoine.

Citons un exemple :

Les minerais traités à *Vialas* (Lozère), un peu blendeux, rendent à l'essai de 40 à 42 pour 100 de plomb ; la teneur du plomb en argent est d'environ 500 grammes. Les fumées provenant du grillage donnent à l'essai de 18 à 20 pour 100 de plomb, tenant de 510 à 520 grammes d'argent.

Il est ordinairement inutile d'analyser les fumées provenant du grillage ; on connaît d'avance leur composition, ou du moins la nature des composés qu'elles renferment. La quantité des fumées produites est trop petite pour qu'il y ait intérêt à déterminer les proportions de leurs divers composés. On se contente de fixer par des essais la richesse en plomb et en argent.

Fumées de la fusion. — Pendant la fusion au four à manche il y a encore entraînement des matières fines par les gaz, mais ces matières sont assez lourdes et ne sont entraînées qu'à une faible distance des gueulards. La température étant très-élevée, plusieurs des métaux contenus dans les lits de fusion se volatilisent en forte proportion ; la perte par volatilisation est très-notable pour le plomb et pour l'argent ; l'arsenic, l'antimoine, le zinc sont volatilisés dans une forte proportion.

Les vapeurs métalliques s'oxydent promptement dans les conduits, dans les chambres et dans les canaux ; les oxydes se combinent en partie avec l'acide carbonique, avec l'acide sulfurique, avec les acides de l'arsenic et de l'antimoine. Les oxydes et les sels se déposent en partie ; mais une portion assez forte est toujours entraînée par les gaz au dehors de la cheminée.

Les fumées provenant des fours à manche contiennent principalement de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de zinc combinés avec les acides carbonique, sulfurique, arsénique et antimonique. Elles ne contiennent que très-peu d'argent ; à l'essai par voie sèche elles rendent de 35 à 50 pour 100 de plomb ; la teneur du plomb en argent dépend principalement de la richesse des lits de fusion, et de la proportion de zinc contenu dans les minerais.

Dans le traitement de Vialas, que nous avons déjà cité, le plomb donné par l'essai contient de 45 à 60 grammes d'argent

de l'argent dans le grillage de la blende est bien constatée par la pratique ; mais il est difficile d'expliquer pour quelles raisons elle a lieu.

Digitized by Google

aux 100 kilogrammes, tandis que pour des minerais plus blendeux, à peu près de même teneur en argent, les fumées de la fusion donnent du plomb à 100 et même 120 grammes.

Nous citerons quelques exemples numériques. Les fumées ont été prises à une distance assez grande des fours ; elles ne contiennent pas de matières fines, entraînées par les gaz.

	Vialas.		Pontgibaud.	
Oxyde de plomb	55,10	62,25	60,15	62,35
Oxyde de zinc	15,55	8,30	10,50	7,55
Oxyde de fer	1,25	2,55	1,30	0,30
Acide carbonique	2,30	1,75	1,60	1,75
Acide sulfurique	21,00	19,15	18,60	20,30
Acide arsénique	1,20	2,20	3,25	2,50
Acide antimonique	3,35	4,15	4,30	4,10
	99,75	100,35	99,70	98,85
Argent aux 100 kilogr. fumées.	30gr,00	26gr,00	35gr,00	24gr,00

Fumées de la coupellation. — Les fumées de la coupellation sont produites dans des conditions différentes.

Lorsque le plomb d'œuvre est pur, les vapeurs métalliques contiennent seulement du plomb et de l'argent. Le plomb seul s'oxyde par l'oxygène contenu dans les flammes ; l'oxyde de plomb se dépose dans les conduits, en se combinant seulement en partie avec l'acide carbonique ; le dépôt de l'oxyde et du carbonate de plomb retient mécaniquement une portion de l'argent, tandis que la majeure partie de ce métal est entraînée par les gaz bien au delà des chambres de condensation.

Lorsque le plomb est impur et contient du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, lorsque le combustible employé est très-pyriteux, les vapeurs de plomb et d'argent sont accompagnées de vapeurs d'arsenic et d'antimoine ; elles sont mélangées avec les flammes et les gaz qui renferment de l'acide sulfureux, de l'oxygène, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, etc. Ces fumées contiennent alors une proportion variable de sulfate, d'arséniate, d'antimoniate et de carbonate de plomb.

Elles sont plus riches en argent que les fumées provenant de la coupellation du plomb pur, ce qui semble prouver qu'elles contiennent de l'argent à l'état de sulfate, d'arséniate et d'antimoniate, outre l'argent métallique entraîné mécaniquement dans le dépôt des matières oxydées.

Digitized by Google

Lorsque la coupellation est faite à la houille, les flammes n'entraînent qu'une proportion insignifiante des cendres des combustibles. Il n'en est pas de même lorsque le four est chauffé avec des fagots ; les cendres alcalines sont entraînées jusque dans les chambres de condensation ; les fumées de la coupellation contiennent alors une proportion très-appréciable de sels alcalins divers, de sels de chaux et même de silicates et de phosphates.

Les fumées qui se déposent dans les chambres de condensation, et plus loin dans les canaux et au pied de la cheminée, contiennent beaucoup plus de sulfates que les fumées de la coupellation. Elles se rapprochent beaucoup, par leur composition, des fumées de la fusion. Leur teneur en argent est notablement plus élevée. Cette plus grande richesse peut s'expliquer par deux raisons :

1° Elles contiennent une partie des fumées qui proviennent du grillage ;

2° Les vapeurs d'argent métallique, sortant des fours à manche et des fours de coupelle se condensent progressivement, soit à l'état métallique, soit en passant à l'état de sulfate. Ainsi, à l'usine de Vialas, le plomb coupellé étant à la teneur de 510 grammes, les fumées de la coupellation rendent à l'essai de 50 à 60 pour 100 de plomb, tenant seulement de 25 à 30 grammes aux 100 kilogrammes ; les fumées recueillies dans les chambres et dans les canaux rendent de 35 à 40 pour 100 de plomb, à la teneur de 75 à 80 grammes ; les fumées prises au pied de la cheminée donnent encore du plomb à la teneur 65 grammes.

Nous citerons quelques exemples de la composition des fumées de la coupellation, et de celles qui sont recueillies au delà des chambres de condensation, à l'usine de Vialas.

	Fumées de la coupellation.		Fumées des canaux.	
Oxyde de plomb	75,15	77,25	61,30	57,65
Acide antimonique	4,35	5,10	7,25	8,30
Acide arsénique	1,20	1,35	1,50	1,75
Acide sulfurique	13,00	11,00	17,00	15,30
Acide carbonique	5,35	4,20	4,35	3,30
Oxyde de zinc	0,15	0,45	7,60	12,60
	99,20	99,35	99,00	98,90
Argent aux 100 kilogr. de fumées.	17gr,50	19gr,00	47gr,50	52gr,50

Observation. — Les nombres que nous venons de citer se rap-

Digitized by Google

portent à des échantillons isolés ; on ne doit pas considérer les exemples précédents comme représentant d'une manière générale la composition des fumées. Ces produits secondaires du traitement métallurgique présentent toujours la plus grande irrégularité dans la nature et dans la proportion des composés, ainsi que dans leur richesse en plomb et en argent.

Analyse. — Nous décrirons comme exemple l'analyse d'un échantillon de fumées provenant de la coupellation à la houille d'un plomb d'œuvre très-chargé d'antimoine. Il est inutile de chercher à faire tous les dosages avec beaucoup d'exactitude ; on doit s'attacher principalement à obtenir rapidement et approximativement les proportions des oxydes de plomb et de zinc, et des acides carbonique, sulfurique, arsénique et antimonique. On détermine à part le rendement à l'essai en plomb et en argent.

L'analyse comprend plusieurs séries d'opérations.

1° *Dosage de l'acide carbonique.* — 2° *Détermination de l'acide sulfurique.* — Nous n'avons pas à insister sur ces deux séries d'opérations, que nous avons décrites précédemment.

3° *Dosages des oxydes et des acides arsénique et antimonique.* — On fait fondre au creuset d'argent 3 grammes de la matière avec 15 grammes de potasse pure ; après refroidissement, on traite par l'eau. Lorsque le creuset a été bien lavé, on porte la liqueur à l'ébullition, et on fait arriver un courant de chlore presque jusqu'à saturation de l'alcali. La partie insoluble contient la totalité du plomb à l'état de bioxyde, et la majeure partie de l'oxyde de zinc. Les acides de l'arsenic et de l'antimoine sont dissous, en combinaison avec l'alcali.

On lave la partie insoluble à l'eau bouillante ; on la reçoit sur un filtre pesé ; on achève le lavage, et on pèse de nouveau après dessiccation à 100 degrés.

On peut considérer l'augmentation de poids comme représentant le bioxyde de plomb, car dans le cas spécial que nous considérons ici (fumées de la coupellation), la proportion de l'oxyde de zinc est extrêmement faible. On sépare le bioxyde du papier ; on brûle ce dernier dans une capsule de porcelaine ; on traite les cendres et le bioxyde par l'acide azotique.

L'acide dissout aisément l'oxyde de zinc, et en même temps un peu d'oxyde de plomb ; il laisse indissoute la plus grande partie

Digitized by Google

du bioxyde. On précipite le plomb par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque.

Après avoir séparé le précipité, on verse un peu de sulfhydrate dans la liqueur ammoniacale ; d'après le volume du précipité de sulfure de zinc, il est facile de reconnaître si ce métal est en quantité appréciable. Dans ce cas, on recueille le sulfure de zinc sur un filtre, et on le transforme en oxyde par grillage sous le moufle. On retranche son poids de celui du bioxyde de plomb, et on calcule la proportion de protoxyde de plomb que contiennent les fumées proposées.

Lorsque le précipité de sulfure de zinc est très-faible, ce qui arrive presque toujours, il est inutile de peser l'oxyde de zinc, et de corriger le poids précédemment obtenu pour le bioxyde de plomb : on conserve le sulfure de zinc pour le réunir à celui qui sera donné par le traitement de la dissolution alcaline.

On acidifie progressivement les liqueurs alcalines par l'acide chlorhydrique ; on fait chauffer de manière à expulser lentement la totalité du chlore ; on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate en excès ; on bouche la fiole, et on attend que le sulfure de zinc soit nettement déposé ; on le lave par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Lorsque le précipité est un peu abondant, il est nécessaire de redissoudre le sulfure de zinc dans l'acide chlorhydrique, et de recommencer la précipitation par l'ammoniaque et par le sulfhydrate. Le sulfure de zinc est ensuite transformé en oxyde par grillage sous le moufle.

L'oxyde est pesé seul, ou bien le sulfure est réuni à celui qui a été précédemment obtenu dans le traitement du bioxyde de plomb ; l'oxyde produit par le grillage contient alors la totalité du zinc des fumées.

Pour doser l'arsenic et l'antimoine contenus à l'état de sulfosels en dissolution dans le sulfhydrate, on traite les liqueurs par l'acide chlorhydrique étendu ; on lave par décantations le précipité de soufre libre et de sulfures d'arsenic et d'antimoine ; on redissout les sulfures dans le sulfhydrate, et on les précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique. Les sulfures étant débarrassés, par ces opérations, de la totalité des sels alcalins, on procède à la séparation et à l'évaluation de l'arsenic et de l'antimoine par les procédés que nous avons décrits précédemment.

On calcule ensuite les proportions des deux acides, en ad-

Digitized by Google

mettant que les fumées contiennent l'arsenic et l'antimoine à l'état d'acide arsénique et d'acide antimonique.

Observation. — Nous avons pris pour exemple les fumées les moins complexes. Celles qui proviennent du grillage et de la fusion ; les fumées qui sont recueillies dans les chambres de condensation et dans les canaux, les fumées de la coupellation dans le cas où les fours sont chauffés avec des fagots, ont une composition beaucoup plus complexe, et il faudrait, pour leur analyse, suivre une marche différente de celle que nous venons d'exposer.

Les opérations sont très-longues ; elles ne peuvent donner que des résultats peu exacts. D'un autre côté, l'analyse n'offre aucun intérêt pour le métallurgiste : on n'a donc aucun motif pour l'entreprendre. Cette observation nous dispense d'insister davantage sur ce sujet.

FONDS DE COUPELLE.

Le plomb argentifère est coupellé soit dans de grands fours sur des soles faites d'argile et de calcaire, soit dans des fours elliptiques de dimensions assez restreintes sur des coupelles en os calcinés. On affine généralement dans les grands fours des plombs d'œuvre plus ou moins purs, tels qu'ils sont donnés par les fours de fusion. On ne peut passer dans les coupelles en os calcinés que des plombs presque purs, ne contenant, outre le plomb et l'argent, que des traces de matières étrangères.

Coupelles composées d'argile et de calcaire. — Les coupelles sont faites avec des terres naturelles, ou bien avec des mélanges intimes d'argile plus ou moins ferrugineuse et de calcaire ; elles sont fortement battues dans les fours avant chaque opération, et elles ne se laissent pénétrer par la litharge qu'à une faible profondeur. On sépare avec soin les parties des coupelles qui contiennent de l'oxyde de plomb (elles sont repassées dans les lits de fusion), des portions dans lesquelles l'oxyde métallique n'a pas pénétré, et qui sont utilisées pour la préparation des coupelles.

Nous n'avons à nous occuper que des parties qui contiennent de l'oxyde de plomb. Elles contiennent, sous divers états chimiques qu'il est impossible de constater par l'analyse, la chaux, l'alumine, l'oxyde de fer et l'acide silicique des terres employées pour la préparation des coupelles, et, de plus, une proportion variable d'oxy-

Digitized by Google

des de plomb, de cuivre, d'antimoine, d'argent, provenant du plomb d'œuvre. Elles renferment des grenailles très-fines de plomb argentifère qui ont pénétré dans les cavités, des lamelles irrégulières et très-minces de plomb ou d'argent, qui ont rempli les fissures produites dans le commencement de l'opération.

La richesse en plomb et en argent des fragments provenant d'une même coupelle présente les variations les plus grandes, et il est à peu près impossible de prélever une prise d'essai convenable, car les fonds de coupelle doivent être passés en morceaux dans les lits de fusion. On ne fait donc jamais l'analyse de ces matières, on se contente de déterminer par plusieurs essais leur rendement en plomb et en argent.

Dans le cas où l'analyse est considérée comme présentant un certain intérêt, on doit séparer d'abord les parties métalliques ; il reste alors à examiner un mélange d'oxydes et de silicates basiques, contenant l'alumine, la chaux, l'oxyde de plomb, l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre et l'oxyde d'antimoine ; la proportion de ces deux derniers est toujours très-faible.

On n'a pas à tenir compte de l'argent ; ce métal est toujours déterminé par voie sèche.

Coupelles en phosphate de chaux. — Les coupelles sont faites avec des os calcinés et broyés, imprégnés d'une dissolution alcaline, et comprimés assez fortement dans des moules. Les sels alcalins donnent au phosphate de chaux une consistance telle que la litharge ne pénètre que difficilement dans la matière : on peut passer dans une opération plusieurs tonnes de plomb.

Les fragments des coupelles hors de service contiennent une proportion très-variable d'oxyde de plomb, une très-petite quantité d'oxyde d'argent, et quelques fines grenailles métalliques. L'oxyde de plomb est certainement en grande partie à l'état libre, et en partie à l'état de phosphate.

Ces fonds de coupelle sont essayés par voie sèche pour plomb et pour argent : il est presque toujours inutile d'en faire une analyse exacte. Le rendement à l'essai des diverses parties d'une coupelle varie dans les limites les plus étendues.

Les morceaux qui peuvent représenter approximativement la richesse moyenne, d'après leur aspect et leur pesanteur, rendent ordinairement de 50 à 60 pour 100 de plomb. La teneur du plomb

Digitized by Google

en argent est très-faible, de 5 à 10 grammes, quand l'échantillon ne renferme pas de grenailles ; elle est quelquefois plus élevée, mais alors l'examen attentif de la matière pulvérisée fait toujours reconnaître la présence de grains très-fins métalliques.

Pour les coupelles faites en argile et calcaire, l'échantillon moyen, d'après son aspect et sa pesanteur, rend à l'essai de 50 à 55 pour 100 de plomb.

Analyse. — Nous passerons très-rapidement sur l'analyse des fonds de coupelle ; nous indiquerons seulement la marche qu'il convient de suivre pour déterminer approximativement la proportion de l'oxyde de plomb, et celles des acides et des oxydes qui se trouvent en quantité notable. Au point de vue de la métallurgie, la détermination du plomb présente seule quelque intérêt, en fournissant des termes de comparaison pour les résultats obtenus dans les essais par la voie sèche.

Coupelles faites avec de l'argile et du calcaire. — On doit doser dans ces matières la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, l'oxyde de plomb, la chaux, et chercher à reconnaître si elles contiennent des quantités appréciables d'oxyde de cuivre, d'oxyde d'antimoine et d'acide antimonique.

On attaque 3 grammes de la matière porphyrisée par l'acide azotique concentré, en faisant chauffer pendant au moins vingt-quatre heures à 50 ou à 60 degrés au plus. On évapore à sec, et on reprend par l'acide chlorhydrique : le résidu est lavé longtemps avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, chauffée à 60 degrés environ.

On calcine et on pèse ce résidu ; on admet qu'il contient seulement la silice : cela n'est pas tout à fait exact, car l'acide antimonique, existant dans la matière ou produit par l'action de l'acide azotique sur l'oxyde d'antimoine, n'est pas entièrement redissous par l'acide chlorhydrique.

On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide ; on étend progressivement d'eau ; le plomb, le cuivre et l'antimoine sont précipités à l'état de sulfures ; l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux restent dans la dissolution. On lave le précipité par décantations, d'abord avec de l'eau pure, et ensuite avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Les premières liqueurs sont réunies à la dis-

Digitized by Google

solution chlorhydrique. Les dernières, c'est-à-dire celles qui contiennent du sulfhydrate, sont reçues dans une fiole spéciale; elles contiennent la partie de l'antimoine qui n'est pas restée insoluble dans l'acide chlorhydrique après l'évaporation à sec.

On cherche à reconnaître si l'antimoine se trouve en quantité appréciable dans cette dissolution ; on n'a pas à doser l'antimoine, mais seulement à se rendre compte de la nécessité de faire une nouvelle série d'opérations pour la détermination du métal. **Dissolution dans le sulfhydrate.**

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu ; l'aspect du précipité indique immédiatement si l'antimoine est en quantité appréciable.

La matière insoluble dans le sulfhydrate contient le plomb et le cuivre à l'état de sulfures; on la traite d'abord comme si elle ne contenait que du sulfure de plomb. On transforme le sulfure en sulfate ; on pèse le sulfate neutre, calciné au rouge sombre, dans une capsule de porcelaine ; on calcule, d'après son poids, la proportion de l'oxyde de plomb. En négligeant le sulfate de cuivre qui accompagne le sulfate de plomb, on ne commet pas ordinairement une erreur appréciable pour le plomb, car les fonds de coupelle ne contiennent que très-peu de cuivre. **Précipité de sulfures.**

On traite le sulfate de plomb par l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique ; on ajoute de l'ammoniaque en excès et un peu de carbonate, afin de précipiter à l'état de sulfate et de carbonate l'oxyde de plomb qui a été dissous par l'acide azotique. La liqueur ammoniacale ne contient plus que le cuivre; on évalue la proportion de ce métal d'après la coloration de la liqueur. Il est alors facile d'apprécier l'erreur qui a été commise pour le plomb, et de corriger, lorsque cela est nécessaire, le poids du sulfate de plomb, en en retranchant le poids calculé du sulfate de cuivre.

La liqueur chlorhydrique contient l'alumine, la chaux et l'oxyde de fer ; elle tient aussi de l'hydrogène sulfuré en dissolution ; elle est rendue laiteuse par du soufre en suspension ; on la traite par l'une des méthodes que nous avons précédemment décrites. **Liqueur chlorhydrique.**

Recherche spéciale de l'antimoine. — La recherche de l'antimoine, lorsque les opérations précédentes ont fait connaître que l'oxyde d'antimoine ou l'acide antimonique se trouve en quantité dosable, présente quelques difficultés spéciales.

On fait fondre 4 ou 5 grammes de la matière proposée avec 3 parties de potasse, au creuset de porcelaine. Après refroidis-

Digitized by Google

sement, on traite par l'acide chlorhydrique. On fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide, et on étend progressivement de beaucoup d'eau. Il se produit un précipité très-complexe, contenant de la silice gélatineuse et des sulfures de plomb, de cuivre et d'antimoine. On lave ce précipité par décantations ; on le met ensuite en suspension dans du sulfhydrate d'ammoniaque ; le sulfure d'antimoine seul se dissout.

La partie insoluble étant lavée avec de l'eau chargée de sulfhydrate, on réunit toutes les liqueurs ; on précipite l'antimoine à l'état de sulfure par l'acide chlorhydrique très-étendu ; on procède à l'évaluation de l'antimoine par la série d'opérations que nous avons déjà décrite à plusieurs reprises.

Coupelles en phosphate de chaux. — Les fonds de coupelle contiennent principalement de l'acide phosphorique, de l'oxyde de plomb et de la chaux ; ils renferment, en outre, une faible proportion d'alcalis, et des acides silicique, sulfurique, etc., qui ont été introduits par les lessives alcalines employées dans la préparation de la coupelle. On doit seulement déterminer l'acide phosphorique, la chaux, l'oxyde de plomb et les alcalis.

L'analyse comprend deux séries d'opérations.

1° *Détermination de l'acide phosphorique, de la chaux et de l'oxyde de plomb.* — On attaque 5 grammes de la matière par l'acide azotique ; on ajoute un faible excès d'acide sulfurique ; on expulse par la chaleur la majeure partie de l'eau et la totalité de l'acide azotique ; on ajoute de l'alcool, et on attend que les sulfates de plomb et de chaux soient entièrement déposés. On lave longtemps ces sulfates avec de l'alcool, par décantations et sur un filtre.

La liqueur alcoolique contient seulement l'acide phosphorique et peut-être une trace de sulfate de plomb. On ajoute de l'eau ; on fait chauffer pour volatiliser l'alcool ; on sature les acides par l'ammoniaque, et on ajoute un peu de sulfhydrate. S'il se forme un précipité de sulfure de plomb, on le lave exclusivement par décantations.

Pour doser l'acide phosphorique, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; on expulse l'hydrogène sulfuré par la chaleur ; on sépare le soufre, puis on verse dans la liqueur acide de l'ammoniaque et un sel double de magnésie et d'ammo-

Digitized by Google

niaque ; on pèse l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésie.

Les sulfates insolubles sont séchés, et séparés du filtre ; le papier est brûlé seul dans une capsule de porcelaine ; les cendres et les sulfates sont traités par le carbonate de soude en dissolution un peu concentrée ; les carbonates insolubles sont lavés à l'eau bouillante.

Les liqueurs retiennent presque toujours un peu d'oxyde de plomb ; on les acidule par l'acide chlorhydrique et on précipite le plomb contenu par l'hydrogène sulfuré ; ce précipité est lavé longtemps avec de l'eau faiblement chargée d'hydrogène sulfuré.

Les carbonates de plomb et de chaux sont dissous dans l'acide chlorhydrique ; le plomb est précipité par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure, lavé longtemps à l'eau bouillante, réuni aux deux fractions de sulfure de plomb qui ont été précédemment obtenues, est transformé en sulfate, et ce composé est pesé dans une capsule préalablement tarée.

Après séparation du sulfure de plomb, expulsion de l'hydrogène sulfuré, et filtration du soufre, la chaux est précipitée à l'état d'oxalate, et pesée à l'état caustique.

2° *Recherche des alcalis.* — Pour doser les alcalis que contiennent les fonds de coupelle il faut opérer sur 10 grammes au moins de matière, ce qui augmente beaucoup les difficultés.

On attaque par l'acide azotique, et on verse de l'ammoniaque en faible excès dans la liqueur acide, étendue d'eau. L'acide phosphorique est entièrement précipité en combinaison avec l'oxyde de plomb et avec la chaux ; les alcalis restent en dissolution avec une partie de la chaux et avec une fraction très-petite de l'oxyde de plomb.

Le précipité est très-volumineux, un peu gélatineux ; on ne parviendrait à lui enlever la totalité des sels solubles dont il est imprégné qu'en multipliant les décantations. On arrive plus promptement à dissoudre les sels alcalins que le précipité retient par adhérence, en le dissolvant dans l'acide azotique, après deux lavages par décantations, et en recommençant la précipitation par l'ammoniaque. On lave encore le nouveau précipité, et on néglige la faible quantité de sels alcalins qu'il retient.

On évapore à sec toutes les liqueurs ammoniacales ; on calcine avec précaution le résidu, de manière à le débarrasser entiè-

Digitized by Google

rement des sels ammoniacaux. On traite à plusieurs reprises la matière calcinée par l'acide oxalique, afin d'expulser l'acide azotique. On calcine les oxalates, et on traite par l'eau.

La dissolution contient seulement les carbonates alcalins; on l'évapore à siccité, en terminant l'évaporation dans une capsule de platine préalablement tarée. On pèse les carbonates dans la capsule. S'ils sont en quantité suffisante, on les dissout dans un peu d'eau; on acidifie la dissolution par l'acide chlorhydrique; on ajoute du chlorure de platine et de l'alcool; on calcule la potasse d'après le poids du chlorure double de platine et de potassium; on évalue ensuite la soude par différence d'après le poids des carbonates.

ABZUGS. — ABSTRICHS. — LITHARGES SALES.

Ces produits sont obtenus dans la coupellation du plomb d'œuvre plus ou moins impur, dans les grands fours de coupelle, sur des soles composées d'argile et de calcaire.

Nous dirons quelques mots sur l'opération elle-même.

On charge ordinairement les lingots de plomb d'œuvre sur la sole récemment battue, et garnie de paille; on fait chauffer assez lentement jusqu'à fusion; on élève ensuite la température avec plus ou moins de rapidité jusqu'au point de fusion de la litharge; on donne le vent lorsque l'oxyde de plomb qui se forme à la surface du bain devient à peu près pur; on continue à chauffer de plus en plus, et à lancer du vent sur le bain métallique jusqu'à la fin de l'opération.

Dès que le plomb est fondu, les matières étrangères, telles que le charbon de la paille, les fragments de coke et de scories retenus par les lingots de plomb, etc., viennent nager à la surface du bain métallique, et le recouvrent seulement en partie. Les combinaisons oxydées formées pendant la fusion, celles qui se produisent ensuite par l'action des flammes oxydantes sur le métal en fusion, viennent former, à la surface, des crasses imparfaitement fondues. On les enlève presque constamment avec un rable spécial (un morceau de bois fixé au bout d'un ringard); elles entraînent une proportion variable, mais toujours assez forte de métal, irrégulièrement disséminé sous forme de grenailles de toutes dimensions.

Digitized by Google

Ces matières imparfaitement fondues sont nommées les *abzugs*. Leur composition est très-irrégulière, principalement lorsqu'avant de les faire sortir du four on jette à la surface un peu de charbon en petits fragments ; cette addition de charbon a pour but de faciliter l'enlèvement des abzugs, et de réduire une partie de l'oxyde de plomb qui a été formé.

Lorsque la température est plus élevée, après l'enlèvement des premières crasses, l'oxydation du plomb, et des corps étrangers qu'il renferme, a lieu avec plus de rapidité ; les composés oxydés qui se produisent prennent une liquidité de plus en plus grande, et finissent par couler d'eux-mêmes hors du four. On donne le nom d'*abstrichs* à ceux de ces produits qui doivent être sortis du four à l'aide du rable, et le nom de *litharges sales* aux produits qui ont la fluidité suffisante pour couler d'eux-mêmes.

Il n'y a du reste aucune démarcation appréciable entre les abstrichs et les litharges sales ; de même aussi ces derniers produits passent insensiblement à l'état de *litharges marchandes*, à mesure que les corps étrangers contenus dans le plomb d'œuvre sont éliminés par l'oxydation.

Les abstrichs entraînent une proportion de moins en moins forte de métal en grenailles, tandis que les litharges, sales ou marchandes, ne contiennent qu'une quantité très-faible de métal lorsque leur écoulement est réglé avec les soins convenables.

Pendant la formation des abstrichs et des litharges sales, les parois supérieures de la coupelle sont fréquemment rongées par l'oxyde de plomb, et quelques fragments de la terre tombent à la surface du bain. Lorsque cet effet se produit, les matières terreuses se dissolvent lentement dans les oxydes ; la période de production des abstrichs est allongée, et ces produits contiennent une proportion très-appréciable de chaux, d'oxyde de fer, de silice et d'alumine, provenant de la coupelle.

Les *abzugs* contiennent, à l'état de mélange très-irrégulier, du plomb métallique plus ou moins impur, des sulfures provenant de la matte disséminée dans le plomb d'œuvre, des scories qui ont la même provenance, des fragments de combustible, des parties terreuses détachées des bords de la coupelle, des composés oxydés formés pendant ou après la fusion, dans lesquels l'oxyde de plomb est toujours en proportion dominante.

Les *abstrichs* renferment encore des grenailles de plomb, ils

Digitized by Google

sont composés principalement d'oxyde de plomb ; ils contiennent des proportions variables d'acides sulfurique, silicique, antimonique, arsénique, et d'oxydes de fer, de cuivre, d'antimoine, et de zinc, d'alumine et de chaux.

Les *litharges sales* renferment une proportion beaucoup moindre d'acides et d'oxydes étrangers, de grenailles de plomb : elles doivent être considérées comme formées presque exclusivement d'oxyde de plomb.

Ces divers produits sont plus ou moins riches en argent, suivant la teneur du plomb d'œuvre et suivant la proportion des grenailles métalliques ; les parties oxydées contiennent assez rarement plus de 20 grammes d'argent aux 100 kilogrammes.

Nous ne citerons qu'un très-petit nombre d'exemples numériques ; les échantillons analysés proviennent de l'usine de *Vialas* (Lozère) ; le plomb d'œuvre contient très-peu de matte disséminée ; il renferme des proportions assez notables de cuivre et d'antimoine.

	Abzugs.	Abstrichs.	Litharges sales.	
Oxyde de plomb.....	54,60.....	65,90.....	94,65.....	98,35
Oxyde d'antimoine.	4,95.....	24,55.....	4,20.....	1,10
Oxyde de fer.....	5,70.....	2,20.....	0,15.....	»
Oxyde de cuivre.....	2,35.....	1,15.....	0,25.....	0,05
Oxyde de zinc.....	4,20.....	0,10.....	»	»
Soufre.....	5,80.....	»	»	»
Acide sulfurique.....	1,30.....	0,30.....	»	»
Silice.....	14,35.....	3,15.....	0,30.....	0,15
Alumine.....	3,10.....	1,50.....	0,09.....	0,05
Chaux.....	3,40.....	1,10.....	0,07.....	»
	99,75	99,95	99,71	99,70
Argent aux 100 kilogr...	17gr,00....	6gr,50....	5gr,50.....	6gr,00

Les grenailles de plomb métallique ont été séparées avant l'analyse par pulvérisation et tamisage ; les abzugs contiennent de 25 à 50 pour 100 de grenailles ; dans les abstrichs la proportion du plomb métallique ne dépasse pas ordinairement 5 pour 100.

Dans la composition des abzugs on n'a pas mis en évidence les métaux qui doivent être combinés avec le soufre, parce qu'il est impossible de distinguer dans l'analyse les parties des métaux qui sont à l'état d'oxydes et celles qui sont à l'état de sulfures. Pour tous les échantillons l'antimoine a été porté au tableau de l'analyse sous le titre d'oxyde ; il est probable qu'une partie du métal se trouve à l'état d'acide antimonique.

Digitized by Google

Les nombres que nous avons cités se rapportent seulement aux échantillons analysés ; ils ne peuvent donner que des indications douteuses sur la composition moyenne des abzugs, des abstrichs, et des litharges sales, obtenus dans la même usine.

Les abzugs, contenant beaucoup de plomb métallique, qui élève notablement leur teneur en argent, sont ordinairement repassés dans le traitement. On ne cherche pas à déterminer leur composition; souvent même on ne les soumet pas régulièrement à des essais par voie sèche, dans l'impossibilité de prélever des échantillons qui représentent approximativement la teneur moyenne en plomb et en argent des abzugs obtenus dans une coupellation. Leur analyse n'offre quelque intérêt que dans les études de métallurgie théorique.

La composition des abstrichs est moins irrégulière ; il est moins difficile de prélever des prises d'essai. Presque toujours, dans les usines, on détermine par voie sèche leur teneur en plomb et en argent ; mais on en fait bien rarement des analyses exactes.

Les abstrichs sont assez fréquemment fondus au four à manche, avec addition de scories ; l'opération donne du plomb très-impur, contenant de l'antimoine, du cuivre, etc., et toujours plus ou moins argentifère. Sa teneur s'élève à 40 grammes d'argent aux 100 kilogrammes, quelquefois même à un chiffre plus élevé, lorsque les abstrichs proviennent de la coupellation d'un plomb d'œuvre riche en argent. Le plomb aigre est vendu pour la préparation du plomb de chasse, pour la fabrication des caractères d'imprimerie, etc... ; on ne tient pas compte, au moins ordinairement, de l'argent qu'il renferme.

Lorsque ce mode de traitement des abstrichs est adopté dans une usine, on doit analyser le plomb qui est produit ; mais l'analyse des abstrichs ne présente aucun intérêt. Au contraire, lorsqu'on cherche à se rendre compte de la convenance de passer les abstrichs dans les lits de fusion, avec les minerais grillés, avec les fonds de coupelle, etc., il est nécessaire de déterminer la proportion d'antimoine et de cuivre qu'ils renferment.

Ces deux métaux sont les seuls, de tous les corps contenus dans les abstrichs, qui puissent être nuisibles dans le traitement des minerais.

Les litharges sales contiennent beaucoup moins de cuivre et

Digitized by Google

d'antimoine que les abstrichs, et sont passées dans la fonte des minerais grillés ; on se borne toujours à déterminer par voie sèche leur teneur en plomb et en argent. Il est cependant quelquefois utile de déterminer les proportions de l'antimoine et du cuivre, par exemple lorsque ces produits paraissant impurs, on hésite à les passer dans les lits de fusion.

Analyse. — D'après les observations que nous venons de présenter, nous n'avons à décrire que les opérations dont le but est la détermination du cuivre et de l'antimoine dans les abstrichs. L'échantillon sur lequel on opère doit avoir été prélevé avec les soins nécessaires pour qu'il puisse représenter la composition moyenne d'une quantité un peu considérable d'abstrichs.

On fait fondre 4 grammes de l'échantillon porphyrisé avec 3 parties de potasse. Après refroidissement, on traite par l'acide chlorhydrique concentré ; on fait chauffer à 50 degrés environ, afin d'empêcher la cristallisation du chlorure de plomb ; on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, et on étend de beaucoup d'eau.

On lave les sulfures par décantations, et on les met en digestion dans du sulfhydrate d'ammoniaque. On lave la partie insoluble avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Les liqueurs ne contiennent que l'antimoine à l'état de sulfosel ; on les traite comme nous l'avons indiqué précédemment : on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; on lave par décantations le précipité de soufre et de sulfure d'antimoine ; on pèse le mélange après dessiccation à 100 degrés sur un filtre préalablement taré ; on détermine le soufre en opérant sur une partie du précipité ; on évalue l'antimoine par différence.

On est exposé, dans ces opérations, à compter comme antimoine l'arsenic que contiennent quelquefois les abstrichs. On peut éviter assez facilement cette cause d'erreur.

Après avoir décomposé le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique faible et avoir lavé le précipité, on le traite par l'acide chlorhydrique un peu concentré : cet acide laisse indissous le soufre libre et le sulfure d'arsenic ; on lave la partie insoluble avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

Dans les liqueurs qui ne renferment que l'antimoine, on pré-

Digitized by Google

cipite le métal à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré; on évalue l'antimoine que renferme ce nouveau précipité.

Pour doser le cuivre, on traite par l'acide azotique faible les sulfures indissous par le sulfhydrate; on filtre, et on verse dans la dissolution de l'ammoniaque en excès et un peu de carbonate d'ammoniaque; on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale. Le cuivre est alors en totalité dans les liqueurs ammoniacales; on évalue sa proportion d'après l'intensité de la couleur bleue que présentent ces liqueurs.

LITHARGES JAUNES ET ROUGES.

On donne le nom de *litharges marchandes* à celles des litharges, produites dans la coupellation du plomb d'œuvre, qui ne contiennent qu'une proportion extrêmement faible d'oxyde de cuivre et d'acide antimonique, et qui, de plus, n'ont qu'une teneur en argent presque négligeable.

On les obtient dans deux conditions très-différentes :

1° par la coupellation du plomb très-pur et en même temps très-pauvre en argent, sur des coupelles en phosphate de chaux;

2° par l'affinage du plomb d'œuvre plus ou moins impur, dans de grands fours, sur des soles faites en argile et en calcaire.

Dans le premier mode de production, les litharges sont de l'oxyde de plomb presque rigoureusement pur; leur texture est compacte ou cristalline, ou bien les litharges sont en paillettes d'un jaune rougeâtre plus ou moins vif, suivant la lenteur et les conditions du refroidissement. Elles contiennent toujours quelques fines grenailles de plomb métallique; leur teneur en argent est généralement très-faible, et rarement supérieure à 3 grammes aux 100 kilogrammes.

Dans le second mode de production, les litharges marchandes sont produites après les litharges sales, dès que le bain métallique a été suffisamment purifié par l'oxydation des métaux étrangers contenus dans le plomb d'œuvre.

Les premiers produits qui sont considérés, d'après leur aspect, comme propres à être livrés au commerce, renferment encore une proportion très-appréciable d'acide antimonique; ils contiennent presque toujours un peu d'oxyde de cuivre. Les litharges qui se forment ensuite, jusque vers la fin de la coupellation, ne ren-

Digitized by Google

ferment plus d'antimoine; mais elles contiennent toujours un peu d'oxyde de cuivre, lorsque le plomb d'œuvre coupellé est cuivreux.

Ces litharges sont encore en morceaux à texture compacte ou cristalline, ou bien à paillettes d'un rouge plus ou moins vif, suivant le mode de refroidissement. Elles contiennent toujours quelques fines grenailles de plomb.

La teneur en argent du bain métallique augmente progressivement depuis le commencement jusqu'à la fin de l'opération; la teneur des grenailles disséminées dans les litharges est de plus en plus élevée. On cesse de considérer comme litharges marchandes les litharges qui sont produites peu de temps avant l'éclair, et qui, en raison des grenailles de plomb, contiennent une proportion notable d'argent.

Les litharges riches sont passées dans le traitement des minerais, ou bien elles sont révivifiées, et le plomb obtenu est traité de nouveau pour argent.

La teneur en argent des litharges marchandes produites dans les grands fours dépend de la richesse du plomb d'œuvre et des soins apportés par les ouvriers, pendant la coupellation, à ne laisser couler hors des fours que les litharges elles-mêmes. Les litharges qui ne contiennent pas de grenailles métalliques tiennent de 3 à 5 grammes d'argent aux 100 kilogrammes; celles qui renferment des grenailles ont une teneur variable de 5 à 15 grammes aux 100 kilogrammes [1].

Litharges rouges.

Les litharges en paillettes sont vendues généralement sous le nom de *litharges rouges*; leur aspect démontre leur pureté et les soins apportés à leur préparation. Elles ont une valeur plus élevée que les litharges jaunes; cependant elles peuvent contenir, comme ces dernières, un peu d'acide antimonique et d'oxyde de cuivre, et des grenailles métalliques.

Il est impossible de vérifier par l'analyse si elles contiennent une proportion appréciable de bioxyde de plomb, ce que leur couleur rouge semble démontrer. La cristallisation de l'oxyde de

[1] Dans la coupellation anglaise du plomb d'œuvre enrichi par la cristallisation, on obtient des litharges très-pures, dont la teneur en argent est assez élevée, de 15 à 25 grammes aux 100 kilogrammes; elles sont révivifiées, et le plomb est soumis de nouveau à la cristallisation. Les litharges doivent leur richesse en argent aux grenailles métalliques qu'elles renferment toujours en proportion assez forte; elles ne sont jamais livrées au commerce.

Digitized by Google

plomb ne peut pas expliquer cette coloration rouge, car il est possible d'obtenir de très-belles paillettes ayant la couleur caractéristique du protoxyde de plomb fondu.

On n'a presque jamais à faire l'analyse des litharges rouges, car la faible quantité d'acide antimonique et d'oxyde de cuivre qu'elles peuvent contenir est sans inconvénient pour la plupart des usages industriels de ces litharges; on doit se borner en général à constater mécaniquement la présence ou l'absence des grenailles, et à déterminer par voie sèche leur teneur en argent. Pour quelques usages spéciaux, la présence du cuivre et de l'antimoine est nuisible; il faut alors soumettre les litharges à des opérations analytiques, dont le but spécial est la recherche du cuivre et de l'antimoine.

Litharges jaunes.

Les litharges jaunes sont livrées par quelques usines en morceaux ou à l'état de sable grossier; mais ces litharges ne sont employées qu'à l'état de sable fin ou de poudre impalpable, et les produits donnés par la coupellation doivent subir une préparation avant d'être vendus. On les pulvérise sous des meules horizontales ou verticales, et on sépare, par des dispositions très-variables dans les diverses usines, la poudre impalpable, les sables très-fins et les gros sables.

Les produits les plus fins ne diffèrent des litharges en morceaux que par l'absence des grenailles; ils contiennent de l'oxyde de plomb et quelquefois un peu d'acide antimonique et d'oxyde de cuivre: leur teneur en argent est ordinairement inférieure à 5 grammes aux 100 kilogrammes.

Ces produits se prêtent malheureusement à des mélanges frauduleux de matières terreuses colorées en jaune verdâtre ou rougeâtre, ayant une valeur moindre que celle de la litharge. Ils ne doivent être acceptés sans analyse par le commerce que sous la garantie de l'usine qui les fournit.

Les litharges impalpables, ou à l'état de sable très-fin, pour lesquelles cette garantie n'est pas présentée, doivent être analysées. Il ne s'agit pas d'une analyse exacte, mais bien seulement de constater que la matière proposée ne renferme que de l'oxyde de plomb à peu près pur. Il faut de plus, lorsque cela est rendu nécessaire par le mode d'emploi des litharges, déterminer les proportions de l'acide antimonique et de l'oxyde de cuivre.

Les acheteurs n'ont en général aucun intérêt à connaître la

Digitized by Google

proportion d'argent contenue dans les litharges qui leur sont livrées; les producteurs doivent toujours déterminer la teneur de leurs produits, afin de vérifier que les litharges vendues ne contiennent qu'une quantité d'argent négligeable.

La détermination de l'argent est faite par voie sèche.

Analyse. — On voit, d'après les observations précédentes, que l'examen des litharges au laboratoire peut être fait ordinairement d'une manière assez simple.

Pour les litharges en paillettes, en morceaux, en sable un peu gros, on n'a souvent à reconnaître que la présence ou l'absence des grenailles métalliques; quelquefois seulement on doit déterminer l'acide antimonique et l'oxyde de cuivre.

Pour les litharges impalpables, pour les litharges réduites en sables très-fins, on doit constater l'absence des matières étrangères, et, dans certains cas, faire l'évaluation de l'acide antimonique et de l'oxyde de cuivre.

Nous avons décrit précédemment les opérations qu'il convient de faire pour l'évaluation du cuivre et de l'antimoine; nous n'avons à considérer ici que l'examen des litharges au point de vue des mélanges de matières terreuses.

Le procédé le plus simple pour constater l'absence des matières étrangères est le suivant :

On fait chauffer jusqu'à fusion, et sous le moufle, 10 grammes de la litharge proposée dans une capsule de porcelaine préalablement tarée; on pèse après refroidissement. On peut présumer que la litharge ne contient pas de matières étrangères lorsqu'il n'y a qu'une perte de poids très-faible, et en même temps lorsque la fusion a lieu avec la même facilité que celle de la litharge reconnue bien exempte de tout mélange.

On n'obtient ainsi qu'une simple indication; pour acquérir la certitude de la pureté du produit proposé, il faut faire le dosage du plomb.

Dosage du plomb. — On attaque 2 grammes de la litharge par l'acide azotique un peu étendu; cet acide ne doit laisser aucun résidu appréciable[1].

[1] Les matières étrangères introduites frauduleusement sont en proportion assez forte on n'a donc pas à craindre de considérer comme matière étrangère le faible résidu d'acide antimonique que laissent les litharges à peu près pures, traitées par l'acide azotique.

Digitized by Google

Lorsque la partie insoluble est notable, il faut l'examiner afin de reconnaître la nature des matières étrangères qui ont été mélangées avec la litharge ; il n'y a pas lieu de continuer les opérations sur la liqueur acide.

Dans le cas où l'acide azotique ne laisse qu'un faible résidu qui puisse être attribué à l'acide antimonique, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque ; on lave le sulfure précipité, d'abord avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate, ensuite avec de l'eau pure ; on le fait passer sur un filtre préalablement taré ; on pèse après dessiccation à 100 degrés.

On compare le poids obtenu pour le sulfure métallique à celui que donnerait la litharge pure (100 de protoxyde de plomb donnent 107,20 de sulfure). Lorsque la différence est très-faible, on peut admettre que la litharge proposée est à peu près pure, et calculer la proportion de plomb qu'elle contient d'après l'augmentation de poids du filtre, en considérant cette augmentation comme représentant le poids du sulfure de plomb.

Lorsque la différence est un peu forte, on peut présumer que la litharge proposée n'est pas pure ; il faut doser le plomb avec plus de certitude.

On attaque 1 gramme de litharge par l'acide chlorhydrique ; on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré ; on lave le précipité, d'abord avec de l'eau pure, ensuite avec de l'eau chargée de sulfhydrate, et enfin avec de l'eau pure. On transforme ensuite le sulfure en bioxyde, et on pèse le peroxyde séché à 100 degrés sur un filtre préalablement taré.

Les opérations sont très-longues, et on ne doit se résigner à les entreprendre que lorsqu'elles sont indispensables. C'est pour ce motif qu'on doit commencer le traitement de la litharge par l'acide azotique, par l'ammoniaque et par le sulfhydrate : par ces opérations relativement simples, on arrive, dans la plupart des cas, à démontrer la pureté de la litharge ou à constater le mélange de matières étrangères.

MINIUM.

On prépare le minium par l'oxydation lente, au contact de l'air, du massicot réduit en poudre très-fine, ou du carbonate de plomb très-divisé. L'oxydation est poussée plus ou moins loin suivant la teinte qu'on cherche à obtenir. La matière oxydée est ensuite

Digitized by Google

porphyrisée sous des meules ; quelquefois même on emploie des appareils très-compliqués pour amener le minium à l'état de poudre impalpable.

Les soins apportés à la porphyrisation exercent une grande influence sur la beauté, et par conséquent sur la valeur commerciale des produits.

Dans plusieurs usines, notamment en Angleterre, on prépare le minium par l'oxydation de la litharge jaune porphyrisée. La production du minium se fait peut-être avec plus de difficulté que dans le cas où la matière première est le massicot ou le carbonate de plomb ; cependant on arrive à obtenir des produits presque aussi beaux, toutes les fois que la litharge employée ne renferme pas de paillettes.

Les litharges rouges ne donnent jamais une poudre impalpable, et les fines paillettes contenues dans la matière porphyrisée résistent à l'action oxydante de l'air.

Le minium contient le plomb à un état d'oxydation très-variable avec le mode de préparation : il renferme ordinairement de 89 à 91 pour 100 de plomb métallique, et donne par fusion au rouge vif de 95,87 à 98 pour 100 de litharge. Il contient fréquemment un peu d'oxyde de cuivre et d'acide antimonique. L'acide antimonique est ordinairement sans influence nuisible pour l'emploi du minium ; mais la présence de quelques dix-millièmes d'oxyde de cuivre empêche d'employer le minium pour certains usages, notamment pour les cristaux, pour les couvertes de la faïence fine, etc. On introduit quelquefois dans le minium des matières étrangères, telles que l'oxyde rouge de fer, la brique pilée.

Le minium est rarement argentifère ; on n'en fait presque jamais l'essai par argent.

Examen du minium au laboratoire. — On peut avoir à examiner le minium sous plusieurs points de vue : il suffit quelquefois de constater si l'échantillon proposé ne renferme pas de matières étrangères ; mais il est souvent utile de chercher en outre à reconnaître si le minium contient une proportion appréciable d'oxyde de cuivre. Dans quelques cas spéciaux, il faut évaluer approximativement l'état d'oxydation du plomb.

Matières étrangères. — La recherche des matières étrangères est faite en deux séries d'opérations :

Digitized by Google

1° On chauffe jusqu'à fusion 10 grammes du minium dans une capsule de porcelaine exactement tarée ; on pèse après refroidissement. La facilité avec laquelle se fait la fusion et l'aspect de la matière fondue, font reconnaître assez nettement la présence des matières étrangères : oxyde de fer, brique pilée, etc. La pesée permet de constater la présence des matières de nature organique qui sont, du reste, mélangées au minium beaucoup plus rarement que les substances fixes ;

2° On attaque 2 grammes du minium par l'acide chlorhydrique concentré : on étend d'eau, et on fait chauffer à 100 degrés. Lorsque tout se dissout, on peut affirmer seulement que l'échantillon ne contient pas de brique pilée. Il faut continuer les opérations pour démontrer l'absence de l'oxyde de fer.

On précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré : on transforme le sulfure en sulfate ; on pèse ce composé calciné au rouge sombre. La proportion du plomb, calculée d'après le poids du sulfate, doit être d'au moins 89 pour 100. Lorsqu'on obtient un nombre plus faible, il y a lieu de rechercher le fer dans la liqueur chlorhydrique.

On sature par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré que contient encore la liqueur. Le fer est précipité à l'état de sulfure : on reçoit le précipité sur un filtre, et on le laisse exposé pendant quelque temps au contact de l'air ; sa rapide altération permet de constater que le précipité ainsi produit est bien du sulfure de fer, et qu'il n'est pas du sulfure de plomb. Cette vérification est nécessaire, à cause de la difficulté qu'on éprouve à précipiter entièrement le plomb par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur chlorhydrique ; on peut toujours craindre de laisser du plomb dans la liqueur.

Recherche de l'oxyde de cuivre. — Il n'est utile de chercher l'oxyde de cuivre que dans les échantillons de minium dans lesquels on a constaté l'absence des matières étrangères : il faut opérer sur un poids considérable, car il est très-important d'évaluer des quantités extrêmement faibles, presque des traces d'oxyde de cuivre dans le minium.

On attaque 100 grammes de minium par l'acide azotique ; on lave la partie insoluble avec de l'eau acidulée par le même acide. Les liqueurs contiennent la totalité du cuivre, et seulement une partie du plomb ; on les traite par l'ammoniaque en assez grand

Digitized by Google

excès ; on ajoute un peu de carbonate d'ammoniaque, et on fait chauffer à l'ébullition. On lave le précipité par décantations avec de l'eau faiblement ammoniacale.

Ces lavages sont longs, et ils donnent, pour l'évaluation du cuivre, des liqueurs d'un volume considérable. Il faut les concentrer par évaporation lente, en ajoutant de l'ammoniaque à mesure qu'elle est expulsée par la chaleur : on réduit le volume à 1 litre, et on évalue le cuivre d'après la coloration bleue.

État d'oxydation du plomb. — Il est possible de déterminer avec une assez grande exactitude l'état d'oxydation du plomb, lorsque la pureté du minium a été constatée.

Les recherches que nous venons d'indiquer suffisent pour démontrer l'absence des matières étrangères ajoutées frauduleusement, celle d'une quantité appréciable d'oxyde de cuivre ; il faut en outre vérifier que le minium ne renferme pas d'acide antimonique. On procède à cette recherche en suivant la marche que nous avons tracée pour l'analyse de la litharge.

Pour un échantillon reconnu parfaitement pur, on détermine l'état d'oxydation du plomb par deux opérations :

1° On évalue l'eau hygrométrique par dessiccation prolongée à la température de 110 degrés ;

2° On chauffe jusqu'à fusion 10 grammes du minium dans une capsule de porcelaine exactement tarée ; on pèse après refroidissement.

La perte de poids, déduction faite de l'eau hygrométrique, donne l'oxygène abandonné par le minium en passant à l'état de protoxyde.

Ces opérations sont très-simples et peuvent donner des résultats très-exacts ; mais l'interprétation de ces résultats est presque toujours impossible. On calcule les proportions du protoxyde et du peroxyde de plomb, d'après les poids obtenus pour la litharge et pour l'oxygène dégagé par l'action de la chaleur. Ces deux proportions ne sont presque jamais dans des rapports simples, et on ne peut pas établir la formule du composé des deux oxydes qui, dans le minium, doit exister à l'état de mélange avec une quantité variable de protoxyde de plomb.

Divers réactifs ont été employés pour dissoudre le protoxyde non combiné ; mais le protoxyde longtemps calciné résiste à l'action de tous les réactifs faibles, et les réactifs un peu éner-

Digitized by Google

giques doivent agir partiellement sur la combinaison des deux oxydes de plomb.

CÉRUSE.

On prépare la céruse par divers procédés :

1° Par oxydation lente du plomb réduit en feuilles très-minces, roulées en spirales dans des pots qui contiennent un peu d'acide acétique, et qui sont placés dans de grandes cases remplies de fumier ;

2° Par l'action de l'acide carbonique gazeux sur une dissolution d'acétate de plomb ;

3° En faisant agir, à une température un peu élevée, sur des feuilles de plomb métallique l'air, l'acide carbonique gazeux, la vapeur d'eau, et des vapeurs d'acide acétique.

Nous n'examinerons pas ici ces divers procédés au point de vue de la production du carbonate de plomb : nous nous occuperons seulement de la composition des produits.

Dans le premier procédé (*procédé hollandais*), les feuilles de plomb se recouvrent en quelques semaines d'une croûte épaisse de carbonate, qu'on sépare mécaniquement du métal qui a résisté aux actions chimiques. Le carbonate porphyrisé est livré au commerce. Il a une texture spéciale, bien différente de celle que possèdent les céruses préparées par les autres procédés. **Procédé hollandais.**

Sa composition est très-variable : elle dépend de la pureté du plomb, de l'activité de la fermentation du fumier, de la température plus ou moins élevée qui se produit dans les différentes parties des cases.

La céruse contient principalement de l'acide carbonique et du protoxyde de plomb ; elle renferme toujours une proportion appréciable d'eau et d'acide acétique, et même d'autres acides organiques dont la nature n'a pas été constatée. Elle contient un peu d'acide antimonique et d'oxyde de cuivre lorsque le plomb employé est antimonial et cuivreux.

La présence des composés formés par l'oxyde de cuivre se reconnaît aisément à la coloration verdâtre que présentent certaines parties de la céruse ; celle de l'acide antimonique ne peut être constatée que par des opérations analytiques.

Les composés formés par les acides organiques sont très-irrégulièrement disséminés dans la masse de la céruse ; ils sont en

Digitized by Google

proportion plus forte dans quelques-uns des pots de la même case, sans qu'on ait pu reconnaître quelles circonstances favorisent leur production. Ils sont en petits grains cristallins transparents, et on peut les isoler aisément de la masse de la céruse par l'action de l'acide acétique, qui ne les dissout pas, ou ne les dissout que très-lentement.

Quelques-uns de ces composés à acides organiques renferment de l'acide benzoïque; mais l'insolubilité relative des cristaux dans l'acide acétique, ne permet pas d'admettre qu'ils soient composés seulement de benzoate de plomb.

Procédé de Clichy.

Dans le second procédé, on fait agir l'acide carbonique sur une dissolution d'acétate de plomb, préparée en faisant chauffer dans de l'acide acétique de la litharge jaune, réduite en sable fin. L'acide carbonique enlève seulement une partie de l'oxyde de plomb à l'acide acétique; le précipité, bien lavé, séché et broyé, contient toujours une proportion notable d'eau et d'acide acétique; on peut le considérer comme un mélange de sous-acétate et d'hydrocarbonate de plomb.

Il ne contient pas, ou il ne renferme que des traces d'oxyde de cuivre, alors même que la litharge employée renferme quelques millièmes d'oxyde de cuivre. Cet oxyde reste dissous à l'état d'acétate.

Les liqueurs sur lesquelles on a fait agir l'acide carbonique sont ramenées dans la chaudière, dans laquelle s'effectue la dissolution de la litharge par l'acide acétique; les liqueurs doivent donc se charger de plus en plus d'acétate de cuivre, et la céruse devient de plus en plus difficile à laver.

On doit mettre de côté ces liqueurs, lorsqu'elles contiennent une trop forte proportion d'oxyde de cuivre. Avec cette précaution, la céruse lavée avec des soins convenables ne renferme jamais plus que des traces d'acétate de cuivre.

On n'a pas encore cherché à constater la présence de l'antimoine dans la céruse préparée par ce procédé : il est probable qu'elle doit contenir un peu d'antimoniate de plomb, toutes les fois que les litharges employées renferment de l'antimoine.

Procédé autrichien.

Nous désignons sous le nom de *procédé autrichien* la méthode de fabrication de la céruse, qui a été employée d'abord en Autriche, ensuite en Angleterre, et qui commence à être essayée en France. Le plomb en feuilles minces est chauffé au-dessus de

Digitized by Google

100 degrés dans des étuves, dans lesquelles on fait arriver de l'air, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et des vapeurs d'acide acétique.

La céruse se forme, à la surface du métal, avec un peu plus de rapidité que dans le procédé hollandais ; elle a le même grain et à peu près la même composition, mais elle ne renferme pas de combinaisons cristallisées de l'oxyde de plomb avec des acides organiques.

Après avoir été séparée mécaniquement du plomb non attaqué, après avoir été séchée et pulvérisée, elle contient principalement de l'acide carbonique et de l'oxyde de plomb. Elle renferme de 2 à 4 pour 100 d'eau et d'acide acétique, et, de plus, un peu d'oxyde de cuivre et d'acide antimonique lorsqu'on emploie du plomb contenant un peu de cuivre et d'antimoine.

On livre au commerce, principalement en Allemagne, des céruses qui contiennent en mélange intime des proportions considérables de diverses matières blanches, principalement de sulfate de baryte, plus rarement de sulfate de chaux, de craie, de sulfate de plomb, etc. La proportion du sulfate de baryte s'élève de 1 à 3 parties de sulfate pour 1 partie de céruse pure. **Mélanges.**

On trouve aussi dans le commerce des mélanges de blanc de zinc et de céruse.

Ces mélanges divers sont, en général, désignés sous des noms particuliers, en sorte qu'on est prévenu non-seulement de la nature, mais encore de la proportion de la matière étrangère qui est mélangée avec le carbonate de plomb. Il est assez rare qu'on cherche à falsifier la céruse, c'est-à-dire à vendre comme céruse pure des mélanges de carbonate de plomb et de substances terreuses blanches.

Ces mélanges contiennent un peu d'eau, d'acide acétique, d'oxyde de cuivre, d'acide antimonique, etc. Les proportions de ces corps sont variables avec le mode de préparation du carbonate de plomb ; elles ont presque toujours une influence tout à fait négligeable sur la valeur du produit qui est livré au commerce.

On peut avoir à examiner au laboratoire la céruse préparée avec de l'huile pour la peinture : l'examen de ce produit est rendu très-difficile par la présence de la matière organique. Il n'est plus possible de reconnaître la présence de l'eau, de l'acide acétique ; **Céruse préparée.**

Digitized by Google

on ne peut que déterminer la proportion de l'oxyde de plomb, et reconnaître les mélanges de sulfate de baryte ou d'autres substances terreuses.

Exemples numériques. — Nous ne citerons qu'un très-petit nombre d'exemples numériques de la composition des céruses, fabriquées par le procédé hollandais et par le procédé de Clichy. Pour les céruses hollandaises, les analyses ont été faites après séparation des cristaux contenant des acides organiques.

	Procédé hollandais.		Procédé de Clichy.	
Acide carbonique...	11,40.....	13,00.....	9,50.....	10,00
Eau.....	1,50.....	1,70.....	1,80.....	1,90
Acide acétique.....	0,60.....	0,75.....	1,70.....	2,20
Oxyde de plomb....	86,50.....	84,55.....	87,00.....	85,90
	100,00	100,00	100,00	100,00

Analyse. — L'examen d'un échantillon de céruse doit être fait de manières très-différentes, suivant l'usage auquel le produit est destiné. Il est rarement utile de chercher à constater la présence de l'acide antimonique, de l'oxyde de cuivre, des composés organiques de la céruse hollandaise; on se contente presque toujours de la détermination de l'oxyde de plomb et de celle des matières terreuses mélangées.

Dans quelques cas spéciaux, on doit constater l'absence de l'oxyde de cuivre, par exemple lorsque la céruse est destinée à la fabrication de la *mine orange*, ou bien déterminer les proportions de l'eau, de l'acide acétique, et de l'acide carbonique, dans le but de fixer la composition chimique de la céruse.

Nous avons donné précédemment toutes les explications nécessaires pour la recherche de l'acide antimonique, de l'oxyde de cuivre, pour les dosages de l'acide carbonique et de l'oxyde de plomb. La détermination des matières terreuses, telles que le sulfate de baryte, ne présente aucune difficulté.

Nous ne donnerons ici que deux exemples : nous indiquerons de quelle manière il convient de procéder pour évaluer l'acide acétique contenu dans une céruse fabriquée par le procédé de Clichy; nous décrirons le dosage du plomb dans une céruse préparée à l'huile.

Céruse de Clichy. — On ne peut évaluer l'acide acétique que par différence. On détermine, dans des opérations séparées :

Digitized by Google

l'eau, par dessiccation à 110 degrés ; l'acide carbonique, en traitant la céruse par l'acide chlorhydrique étendu, et en absorbant l'acide carbonique par une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; l'oxyde de plomb, par fusion d'un poids un peu fort de céruse dans une capsule de porcelaine préalablement tarée.

Le nombre qu'on obtient par différence pour l'acide acétique est très-incertain.

La dessiccation à 110 degrés expulse seulement l'eau hygrométrique ; on est exposé, par conséquent, à compter comme acide acétique l'eau combinée avec l'oxyde de plomb, dans le cas où la céruse contiendrait de l'hydrate de plomb ou de l'hydrocarbonate de plomb.

Le dosage de l'acide carbonique n'est jamais fait avec une exactitude rigoureuse : les erreurs commises dans ce dosage sont reportées sur l'acide acétique.

Les nombres obtenus par différence peuvent être considérés comme à peu près comparables, dans le cas de céruses provenant de la même fabrication : ils ne peuvent pas servir à la comparaison d'échantillons provenant d'usines différentes.

Lorsqu'on a ainsi déterminé l'acide acétique par différence, il est indispensable de constater que la céruse renferme réellement une quantité appréciable de cet acide. On traite 5 grammes de la céruse par l'acide sulfurique très-étendu et froid ; on attend que la majeure partie de l'acide carbonique soit expulsée, et on chauffe progressivement à 100 degrés : on reconnaît l'acide acétique à son odeur. En opérant rigoureusement dans les mêmes conditions sur diverses céruses, on parvient quelquefois à reconnaître quelles sont celles qui renferment le plus d'acide acétique, ce qui donne un contrôle des évaluations faites par différence.

Céruse préparée. — On a deux questions à résoudre :

1° La céruse employée contient-elle de l'oxyde de zinc, du sulfate de baryte, du sulfate de chaux, etc. ?

2° Quelle proportion d'oxyde de plomb renferme la matière proposée ?

On pèse dans une capsule de porcelaine de 4 à 5 grammes de la matière ; on la fait passer dans une fiole un peu grande, contenant une dissolution concentrée de potasse pure et de carbonate de soude également pur. On fait chauffer à 100 degrés, et on fait arriver un courant de chlore jusqu'à saturation de l'al-

Digitized by Google

cali. Le plomb est alors entièrement précipité à l'état de peroxyde, et on reconnaît très-facilement si cet oxyde est pur, ou mélangé avec des matières blanches, oxyde de zinc, carbonates de chaux ou de baryte, argile.

Lorsque l'oxyde est reconnu pur, on le lave par décantations; on le reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on pèse après dessiccation à 100 degrés. D'après le poids du peroxyde on calcule la proportion du protoxyde de plomb. On peut même obtenir avec une approximation suffisante la proportion de la céruse sèche employée, et par différence celle de l'huile, en admettant que la céruse contient 86 pour 100 de protoxyde de plomb.

Les opérations sont plus complexes lorsque le peroxyde de plomb est mélangé avec une matière blanche : on étend la liqueur d'une très-grande quantité d'eau, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures : on décante la liqueur ; on lave la partie insoluble par décantations ; on la traite par l'acide azotique très-étendu.

Si la substance blanche se dissout sans effervescence ou bien avec une faible effervescence, on est certain que la céruse proposée contient de l'oxyde de zinc. Lorsque l'acide azotique étendu n'exerce pas d'action dissolvante appréciable, on peut en conclure la présence de l'argile ou du kaolin. Enfin, lorsque l'acide dissout la substance blanche avec effervescence vive, on a la preuve que, dans la céruse employée, il y avait mélange de sulfate de baryte, de sulfate ou de carbonate de chaux.

Considérons séparément ces différents cas, en admettant que dans les céruses du commerce, on n'a pas mélangé avec le carbonate de plomb des substances étrangères différentes, ce qui est le cas général.

Oxyde de zinc. L'oxyde de zinc se trouve en grande partie dans la liqueur acide, mais les liqueurs alcalines décantées peuvent en retenir une proportion appréciable ; le bioxyde de plomb est resté presque entièrement insoluble dans l'acide azotique étendu ; la liqueur acide ne contient qu'une quantité très-faible de plomb.

On acidifie les liqueurs alcalines par l'acide chlorhydrique ; on expulse le chlore par la chaleur ; on sature l'acide par l'ammoniaque ; on verse un peu de sulfhydrate ; on laisse en repos pendant un jour. S'il se produit un précipité appréciable de sulfure de zinc, on le lave par décantations avec de l'eau char-

Digitized by Google

gée de sulfhydrate ; on dissout le zinc par l'acide chlorhydrique concentré ; on ajoute de l'ammoniaque en excès, et on conserve la liqueur.

D'un autre côté, on verse de l'ammoniaque et un peu de carbonate d'ammoniaque dans la liqueur azotique, qui renferme ordinairement la majeure partie du zinc : lorsque ces réactifs produisent un précipité appréciable de carbonate de plomb, on le reçoit sur un filtre, et on le lave avec de l'eau faiblement ammoniacale.

On réunit les deux liqueurs ammoniacales qui contiennent l'oxyde de zinc ; on précipite le métal à l'état de sulfure, et on pèse l'oxyde de zinc obtenu par grillage sous le moufle.

On brûle le filtre qui contient un peu de carbonate de plomb, dans une capsule de porcelaine préalablement tarée ; on fait passer dans la même capsule le bioxyde de plomb qui n'a pas été dissous par l'acide azotique ; on chauffe jusqu'à fusion, et on pèse après refroidissement.

Le dosage de l'oxyde de plomb est à peu près exact, mais celui de l'oxyde de zinc laisse un peu à désirer. On peut cependant obtenir une approximation suffisante pour le carbonate de plomb, pour l'oxyde de zinc et pour l'huile. Cette dernière est toujours calculée par différence ; la proportion du carbonate de plomb est évaluée d'après l'hypothèse que la céruse contient 86 pour 100 d'oxyde de plomb.

Sulfate de baryte. Sulfate de chaux. Carbonate de chaux.

Lorsque la substance blanche, accompagnant le bioxyde de plomb, se dissout entièrement et avec une vive effervescence, dans l'acide azotique étendu, on est certain que cette substance est du carbonate de chaux ou du carbonate de baryte. Il importe de s'assurer d'abord que ces carbonates proviennent de la décomposition des sulfates alcalins terreux par le carbonate de soude.

On traite les liqueurs alcalines par l'acide chlorhydrique ; on expulse le chlore par la chaleur ; on verse du chlorure de barium dans la liqueur acide. S'il se produit un précipité abondant, on pèse le sulfate de baryte, après l'avoir lavé, purifié et calciné avec les précautions ordinaires.

Ces opérations démontrent que la céruse était mélangée, soit avec du carbonate de chaux, soit avec du sulfate de baryte ou avec du sulfate de chaux : dans le cas de mélange d'un sulfate, la

Digitized by Google

pesée du sulfate de baryte permet de calculer avec exactitude l'acide sulfurique du sulfate.

Dans tous les cas, il faut doser la terre alcaline qui se trouve en totalité dans la liqueur azotique, en même temps qu'une très-petite quantité d'oxyde de plomb.

On étend la liqueur de beaucoup d'eau, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès : s'il se produit un précipité de sulfure de plomb, on le lave par décantations avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

On expulse par la chaleur l'hydrogène sulfuré que les liqueurs décantées tiennent en dissolution ; on filtre pour séparer le soufre ; on précipite la terre alcaline par l'ammoniaque et par l'oxalate d'ammoniaque. On calcine le précipité et on le pèse. Le poids obtenu est celui du carbonate de baryte, ou celui de la chaux caustique, qui provient de la décomposition de l'oxalate. On met la matière calcinée en présence de l'eau, et on reconnaît immédiatement la chaux caustique du carbonate de baryte.

On peut, d'ailleurs, pousser plus loin les opérations, dissoudre la matière calcinée dans l'acide chlorhydrique très-étendu, verser quelques gouttes d'acide sulfurique, séparer le sulfate de baryte, chercher ensuite la chaux dans la liqueur acide par l'ammoniaque et par l'oxalate d'ammoniaque.

La céruse ne contient ordinairement que l'un des deux sulfates, et il n'est presque jamais nécessaire de peser les deux terres alcalines après en avoir fait la séparation. La détermination de l'acide sulfurique dans les liqueurs alcalines sert de vérification au dosage de la chaux ou de la baryte.

Pour doser l'oxyde de plomb, on réunit le bioxyde indissous par l'acide azotique, et le sulfure précipité par l'hydrogène sulfuré ; on les imprègne d'acide sulfurique étendu ; on chauffe progressivement jusqu'au rouge sombre, dans une capsule de porcelaine préalablement pesée : on pèse après refroidissement. On calcule l'oxyde de plomb d'après le poids du sulfate neutre.

Ces opérations donnent, avec une approximation suffisante, le carbonate de chaux, le sulfate de chaux, le sulfate de baryte, la céruse (on admet toujours que la céruse contient 86 pour 100 d'oxyde de plomb) : on évalue par différence la proportion d'huile que renferme l'échantillon proposé.

Digitized by Google

On n'obtient pas une approximation convenable lorsque la céruse contient de l'argile, parce que ce composé est partiellement attaqué par les réactifs alcalins pendant la précipitation du plomb à l'état de bioxyde. Argile ou kaolin.

Après avoir constaté que l'acide azotique étendu ne dissout pas la substance blanche qui accompagne le bioxyde de plomb, on traite le mélange par l'acide chlorhydrique faible, jusqu'à dissolution totale du bioxyde de plomb. On pèse l'argile insoluble, après l'avoir calcinée.

On précipite le plomb à l'état de sulfure par l'ammoniaque et par le sulfhydrate. On reçoit le précipité sur un filtre pesé ; on pèse de nouveau après lavage et dessiccation à 100 degrés.

La détermination du plomb est à peu près exacte : le poids obtenu pour le sulfure permet de calculer, avec une approximation suffisante, la proportion de l'oxyde de plomb et celle de la céruse ; mais le poids de l'argile est certainement trop faible ; il n'est pas permis de calculer l'huile par différence ; il est tout à fait impossible de reconnaître si la céruse, avant d'être mise en pâte avec l'huile, a été mélangée avec de l'argile blanche ou bien avec du kaolin.

§ 5. — Essais par la voie sèche.

Les essais par la voie sèche des minerais de plomb, et généralement de toutes les matières plombeuses, sont faits dans des buts très-différents et par des procédés divers, dans les usines et dans les laboratoires. Les résultats obtenus sont toujours inexacts ; le plomb étant très-volatil, on est obligé d'employer des fondants alcalins, afin de pouvoir opérer à une température relativement peu élevée. Cependant on n'évite jamais complétement les pertes par volatilisation, et les scories alcalines retiennent une proportion très-appréciable de plomb.

C'est à peine si on parvient à obtenir des nombres comparables en essayant par voie sèche, par le même procédé, des minerais de composition analogue, ne différant entre eux que par leur teneur en plomb.

La plupart des minerais et des matières plombeuses sont plus ou moins argentifères, et la détermination de l'argent a très-

Digitized by Google

fréquemment une importance plus grande que celle du plomb ; le renseignement le plus utile que puissent donner les essais par la voie sèche, est presque toujours la teneur en argent du plomb d'œuvre qui sera obtenu par le traitement métallurgique.

A cet égard, on peut obtenir au laboratoire des résultats suffisamment exacts, toutes les fois qu'il s'agit de matières plombeuses telles que la litharge, le carbonate de plomb, le phosphate de plomb. Au contraire, on n'arrive que difficilement à fixer approximativement la teneur du plomb en argent, quand les matières proposées contiennent du soufre, par exemple, pour la galène pure, pour la galène blendeuse et pyriteuse, pour les mattes, etc.

Nous décrirons les procédés d'essai par la voie sèche en considérant séparément les *minerais oxydés*, les *scories*, les *minerais sulfurés*, les *antimoniates*, les *sulfates*, etc. ; nous insisterons sur les causes de pertes de plomb et d'argent, afin de faire comprendre dans quel sens le procédés d'essai doivent être modifiés suivant le but qu'il s'agit d'atteindre dans chaque cas particulier. Nous distinguerons de plus, pour chacune des catégories de minerais ou de matières plombeuses, les substances qui sont riches en plomb, et celles qui n'en renferment qu'une faible proportion.

MINERAIS OXYDÉS.

Nous prendrons comme exemple un minerai carbonaté, ne contenant que très-peu de sulfate et de chlorure de plomb, à gangue argileuse ou calcaire. Nous supposerons d'abord que le minerai proposé est riche en plomb, et qu'il ne renferme pas une proportion appréciable de calamine. Nous indiquerons ensuite l'influence exercée sur les résultats de l'essai par la présence de la calamine, et les modifications qu'il convient d'apporter aux opérations pour les minerais pauvres en plomb.

Minerai riche. — On doit opérer sur 10 grammes ou tout au plus sur 15 grammes de minerai : on le mélange intimement avec 2 parties de carbonate de soude dans le cas où la gangue est principalement argileuse, et avec 2 parties de carbonate de soude et 1 partie de borax lorsque la gangue dominante est le carbonate de chaux ; on ajoute au mélange de 1 à 2 grammes de

Digitized by Google

charbon de bois pulvérisé. On place le tout dans un creuset de terre, qui doit être rempli tout au plus à moitié ; on recouvre la matière d'une couche mince de carbonate de soude.

On place le creuset découvert dans un four de calcination ; la disposition du four a peu d'importance ; on peut employer un four ordinaire dans lequel le tirage est produit par un cône, ou bien un four à rampant communiquant avec une cheminée. La seule condition essentielle est la suivante : il faut qu'on puisse élever la température jusqu'au rouge vif, et chauffer à volonté la partie supérieure du creuset plus que la partie inférieure.

On emplit le four de charbons noirs jusqu'au niveau des bords du creuset ; on met par-dessus des charbons bien allumés ; on laisse le feu se propager lentement de haut en bas dans toute la masse du combustible ; on remet de temps en temps des charbons, de manière à maintenir le niveau du feu un peu au-dessus des bords du creuset.

Les matières contenues s'échauffent avec lenteur, et n'entrent en fusion qu'après quinze à vingt minutes. On les remue presque constamment avec une lame de fer, à partir du moment où elles commencent à s'agglomérer, afin de calmer le boursouflement que tend à produire le dégagement de l'acide carbonique.

Lorsque toutes les matières sont en fusion tranquille, on élève un peu la température pendant quelques minutes ; on retire la lame de fer : on enlève les charbons du four, et on laisse le creuset se refroidir lentement ; on ne le retire du four que lorsque les matières contenues se sont en partie solidifiées.

On casse le creuset quand il est tout à fait froid. On sépare le culot de plomb de la scorie ; on examine la scorie ; quand elle ne contient pas de grenailles, on peut présumer que l'essai est réussi ; on nettoie le culot de plomb, en le frappant sur la tranche avec un marteau ; on le pèse après l'avoir frotté avec une brosse ou avec un linge un peu dur.

On recommence une seconde fois l'essai ; les résultats obtenus sont considérés comme bons, lorsque les poids des deux culots ne présentent qu'une faible différence ; dans le cas contraire, on répète l'essai jusqu'à ce que les poids des culots soient concordants ; on prend alors le poids le plus fort pour calculer le rendement en plomb du minerai proposé.

Digitized by Google

On considère comme manqués tous les essais qui donnent des scories renfermant des grenailles.

Modification. — Les grenailles de plomb qui sont en suspension dans la scorie au moment où l'essai est terminé, ne tombent pas aisément au fond du creuset pendant le refroidissement, quelles que soient les précautions prises pour atteindre ce résultat. L'action des gangues quartzeuses du minerai, et celle des parois du creuset sur le carbonate alcalin, produisent un dégagement d'acide carbonique jusqu'à solidification totale des matières. Le mouvement ascensionnel du gaz retient presque toujours quelques grenailles dans la scorie. On peut éviter d'une manière simple cette cause d'erreur ou d'insuccès.

Lorsque les matières sont en fusion parfaite et tranquille, on enlève la lame de fer, et on coule les matières dans une lingotière de fer, à parois très-épaisses. La forme du moule est celle d'un cône renversé. Le plomb et la scorie se solidifient en quelques minutes ; le culot de plomb occupe le sommet du cône ; les scories ne retiennent pas de grenailles.

Le culot ne se sépare pas toujours très-nettement des scories : il faut souvent le laver avec de l'acide chlorhydrique, pour lui enlever quelques fragments de scories qui adhèrent avec force au métal ; ce lavage est du reste très-rapidement terminé, et ne présente aucune difficulté sérieuse.

La modification dont nous venons de parler offre quelquefois un inconvénient assez grave ; lorsque le creuset est fortement attaqué par le réactif alcalin, les parois présentent des cavités irrégulières, dans lesquelles une partie du métal est retenue pendant la coulée : l'essai est alors manqué.

On ne doit donc, en général, adopter la coulée des matières fondues dans une lingotière, que si les creusets dont on peut disposer résistent bien à l'action du carbonate de soude.

Observations. — Les réactions qui ont lieu pendant l'opération ne sont pas très-compliquées.

Les réactifs alcalins servent seulement à la scorification des gangues ; la réduction de l'oxyde de plomb est entièrement effectuée par le charbon ; la lame de fer ne doit pas produire d'action chimique ; elle permet seulement d'agiter les matières en fusion et de faciliter le dégagement de l'acide carbonique.

Digitized by Google

On n'obtient cependant des résultats suffisamment exacts qu'à la suite d'une longue habitude de ce genre d'essais.

Aucune explication détaillée ne peut faire concevoir toutes les précautions qu'il convient de prendre ; il faut acquérir par l'usage le *tour de main* qui permet seul de réussir à coup sûr les essais des minerais de plomb. Nous ne pouvons présenter ici qu'un très-petit nombre de recommandations importantes ; elles sont relatives à la proportion des fondants et du charbon, et à la conduite du feu.

Les fondants doivent être employés en quantité strictement suffisante pour former une scorie parfaitement fluide avec les gangues du minerai. Le carbonate de soude suffit parfaitement pour les gangues quartzeuses et argileuses ; mais il ne produit pas de combinaisons fluides avec l'oxyde de fer, avec la chaux ; ces oxydes restent assez bien en suspension dans une scorie alcaline, mais ils la rendent pâteuse toutes les fois que le carbonate alcalin n'est pas en excès assez grand. De là résulte la nécessité d'ajouter du borax pour l'essai des minerais, dont les gangues sont l'oxyde de fer et le carbonate de chaux. **Fondants.**

Il faut éviter tout excès inutile des fondants, parce qu'ils s'opposent au contact du charbon avec l'oxyde de plomb, et rendent ainsi plus difficile la réduction complète de cet oxyde. On ne peut pas compter sur l'action de la lame de fer, pour amener à l'état métallique l'oxyde de plomb qui n'a pas été réduit par le charbon avant la fusion des matières. Le contact du fer n'est pas intime, et le métal n'agit qu'avec lenteur sur l'oxyde de plomb contenu dans la scorie alcaline.

Un excès de fondants oblige toujours à employer une proportion plus forte de charbon, ce qu'il faut éviter autant que possible pour les motifs que nous exposerons plus loin.

Les proportions que nous avons indiquées pour le carbonate de soude et pour le borax, sont plus que suffisantes pour les minerais de richesse moyenne ; on doit les diminuer lorsqu'il s'agit d'un minerai très-riche. Ainsi, par exemple, lorsque le minerai proposé ne renferme pas plus de 10 à 12 pour 100 de gangue argileuse, il ne faut pas employer plus de 1 partie de carbonate de soude pour 1 partie de minerai ; on réussit même avec plus de certitude avec 1/2 partie de carbonate alcalin. De même, pour un minerai contenant de 12 à 15 pour 100 de calcaire, on ne doit

Digitized by Google

pas dépasser 1/2 partie de carbonate de soude et 1/2 partie de borax.

Charbon. Le charbon doit être, dans tous les cas, en quantité assez grande pour qu'il y ait contact intime du réductif avec l'oxyde de plomb; il est nécessairement en excès relativement à l'oxyde qu'il doit réduire, et l'excès est d'autant plus grand que le minerai proposé est plus pauvre, et que les fondants sont ajoutés en proportion plus forte.

Le contact intime du charbon avec l'oxyde cesse d'avoir lieu, à partir du moment où les matières contenues dans le creuset commencent à entrer en fusion : le charbon en excès est alors à peu près inerte; il se comporte même comme matière nuisible, car il vient nager à la surface de la scorie, et il retient une certaine quantité de grenailles de plomb, qu'il est à peu près impossible de recueillir.

Comme les gaz en mouvement dans le four sont toujours oxydants, une partie du charbon en excès est brûlée pendant l'essai; pour qu'il ne reste plus de grenailles de plomb à la surface de la scorie, il faut que l'excès de charbon employé soit tel que la fraction qui vient nager à la surface soit entièrement brûlée pendant l'opération.

La proportion de charbon qu'il convient d'employer n'est pas la même pour différents opérateurs, chacun doit la fixer d'après l'habitude acquise des essais.

Quelques chimistes conseillent de remplacer le mélange de carbonate de soude et de charbon par du flux noir; le charbon que renferme ce réactif est extrêmement divisé, et ne vient pas nager à la surface de la scorie; il reste en suspension dans le carbonate alcalin en fusion, et ne diminue pas d'une manière notable la fluidité des matières.

Le seul inconvénient présenté par ce flux est l'irrégularité de sa composition. Le flux noir livré par les fabricants n'est pas toujours préparé avec les soins convenables; certaines parties contiennent une proportion de charbon insuffisante, tandis que, dans d'autres parties, le charbon est en quantité trop grande pour que le flux puisse acquérir la fluidité désirable, à la température qu'on cherche à ne pas dépasser dans les essais.

Conduite du feu. La conduite du feu a la plus grande influence sur la réussite de l'opération. Il faut d'abord porter, avec la plus grande lenteur,

Digitized by Google

les matières contenues dans le creuset au degré de chaleur auquel commence la fusion, car, à partir de ce moment, le charbon ne peut plus exercer sur l'oxyde de plomb qu'une action extrêmement faible. On doit ensuite chauffer un peu rapidement jusqu'au point où les scories prennent une fluidité parfaite.

Pendant la fusion, il y a toujours dégagement plus ou moins abondant d'acide carbonique, produit par les actions exercées sur le carbonate alcalin par le quartz et par l'argile des gangues, ainsi que par les parois du creuset.

Il importe de conduire la fusion avec assez de lenteur pour que le dégagement de gaz se fasse progressivement; il est surtout essentiel que la partie supérieure du creuset soit fortement chauffée, afin que les matières contenues ne soient pas en fusion pâteuse à la surface. Il faut en même temps ne pas trop ralentir la fusion, afin d'éviter que les parois soient trop profondément attaquées par le réactif alcalin. Dès que les matières sont en fusion à peu près tranquille, l'essai est terminé, il faut se hâter de couler dans la lingotière, ou de laisser le creuset se refroidir.

La perte de plomb par volatilisation est d'autant plus grande qu'on fait chauffer plus fort et plus longtemps. Dans un essai bien conduit, le creuset ne doit pas rester pendant plus de vingt minutes dans le four.

On observe quelquefois un fait assez curieux : lorsqu'on donne le coup de feu qui est destiné à rendre les scories bien fluides, on voit les scories bien fondues devenir un peu pâteuses ; elles le deviennent de plus en plus à mesure qu'on chauffe plus fortement et plus longtemps, dans le but de leur faire acquérir la fluidité convenable.

Ce fait est dû à l'action du carbonate alcalin sur les parois du creuset dont le grain est trop peu serré ; les scories se chargent d'une proportion croissante de silice et d'alumine qui leur enlèvent de la fluidité ; il y a en même temps dégagement assez vif d'acide carbonique et boursouflement des matières.

L'essai doit alors être considéré comme manqué ; les scories retiennent des grenailles, et la perte de plomb par volatilisation est très-forte.

Litharges et minerais tout a fait purs. — Pour l'essai des litharges, ou des minerais carbonatés qui ne renferment pas de

Digitized by Google

gangues, on doit procéder comme nous venons de l'indiquer, et chauffer lentement jusqu'à fusion tranquille le mélange intime des matières proposées, avec 1/2 partie de carbonate de soude et avec un faible excès de charbon, ou bien avec 1/2 partie de flux noir. L'addition du flux est indispensable pour laver les parois du creuset, et pour permettre la réunion du plomb en un seul culot.

L'opération est facile à conduire, et on obtient aisément la réduction totale de l'oxyde de plomb; la scorie renferme rarement des grenailles; il n'y a perte de plomb que par volatilisation.

Minerais contenant de la calamine. — L'essai des minerais contenant une proportion un peu forte de calamine donne difficilement des résultats suffisamment approchés pour la teneur en plomb. Prenons pour exemple un minerai carbonaté à gangue argileuse, renfermant de 10 à 15 pour 100 de calamine.

On mélange intimement 15 grammes du minerai avec 3 grammes de charbon pulvérisé, de 40 à 50 grammes de carbonate de soude et 10 grammes de borax. On conduit l'opération comme nous l'avons indiqué pour les minerais qui ne contiennent pas d'oxyde de zinc. On obtient un culot de plomb, exempt de zinc, dont le poids conduit à un nombre beaucoup trop faible pour la teneur du minerai proposé.

On est obligé d'employer une proportion de fondants relativement très-grande, afin d'obtenir une scorie suffisamment fluide[1]. De là résulte la nécessité de faire agir le charbon en excès: une partie du charbon vient à la surface, et retient toujours quelques grenailles de plomb; c'est là une première cause de perte: elle est à peu près inévitable; en effet, si le charbon n'est pas en excès assez grand, la réduction de l'oxyde de plomb n'est pas complète, et la perte de métal est encore plus forte.

Pendant la première partie de l'opération, le charbon agit toujours en partie sur l'oxyde de zinc, bien que cet oxyde soit plus difficile à réduire que l'oxyde de plomb. Le zinc métallique se volatilise vers la fin de l'opération, et entraîne une proportion assez forte de plomb.

[1] On cherche à faire passer la majeure partie de l'oxyde de zinc dans la scorie; et cet oxyde a beaucoup de tendance à rendre pâteuses même les scories qui contiennent du borax.

Digitized by Google

La perte par volatilisation est augmentée dans une proportion toujours très-notable, et d'autant plus grande qu'il y a eu réduction d'une plus forte fraction de l'oxyde de zinc.

Nous ferons observer dès maintenant que, pour un minerai argentifère, la volatilisation du zinc augmente beaucoup la perte d'argent. Il ne faut jamais employer le flux noir pour l'essai d'un minerai zincifère ; le charbon très-divisé, restant en suspension dans la scorie, agit sur l'oxyde de zinc pendant toute la durée de l'opération ; la proportion de zinc volatilisé est plus considérable ; les pertes de plomb et d'argent sont plus grandes.

La présence d'un peu d'acide antimonique ou d'oxyde d'antimoine, n'oblige pas à modifier le procédé d'essai que nous avons décrit pour les minerais riches ; le plomb obtenu est antimonial ; les pertes par volatilisation, en plomb et en argent, sont toujours assez fortes.

Minerais très-pauvres. — Scories. — Les essais des matières plombeuses oxydées pauvres en plomb présentent des difficultés spéciales. Il faut presque toujours déterminer la teneur en argent en même temps que le rendement en plomb, ce qui oblige à obtenir dans chaque essai un culot de plomb pesant plusieurs grammes, et à opérer sur des poids très-forts, de 25 à 100 grammes, de minerais pauvres ou de scories.

Prenons pour exemple un échantillon de scories.

On mélange aussi intimement que possible 100 grammes de scorie porphyrisée avec 50 grammes de flux noir, ou bien avec 50 grammes de carbonate de soude et 2 grammes de charbon de bois pulvérisé.

On fait chauffer le mélange dans un creuset de terre ; on conduit le feu de telle manière que les matières restent pendant dix minutes environ à la température du rouge sombre ; on pousse ensuite lentement le feu jusqu'au rouge vif ; on apaise le boursouflement des matières en agitant presque constamment avec une lame de fer. Dès que la fusion est devenue parfaite, et que le dégagement de gaz s'est ralenti, on retire la lame de fer, et on laisse refroidir lentement le creuset.

On pèse le culot de plomb, après l'avoir séparé du creuset et de la scorie en le frappant sur la tranche avec un marteau ; son

Digitized by Google

poids donne approximativement la teneur en plomb de la scorie proposée.

Il est nécessaire de répéter l'essai une fois au moins, et généralement jusqu'à ce qu'on obtienne deux culots de poids à peu près égaux, donnés par des essais dans lesquels les scories ne renferment pas de grenailles.

Le mode d'essai que nous venons d'indiquer diffère de celui que nous avons décrit pour les minerais riches : on emploie une proportion de fondant bien moindre ; on termine l'opération à une température beaucoup plus élevée. On est obligé de diminuer la proportion du fondant afin de pouvoir obtenir un contact suffisamment intime entre le charbon et l'oxyde de plomb, sans employer un trop grand excès du réductif. On chauffe très-fortement, mais pendant un temps assez court, de cinq à dix minutes, afin de donner aux scories une fluidité convenable. La perte par volatilisation est certainement très-grande, mais on obtient un culot de plomb plus fort qu'en appliquant sans modifications le procédé d'essai des minerais riches.

Les scories provenant du traitement au four à manche renferment presque toujours une assez forte proportion de sulfures et de sulfates. Dans le mode d'essai que nous venons de décrire, le plomb est amené en totalité à l'état métallique soit par l'action du charbon sur l'oxyde, soit par les réactions des sulfures, soit par l'action du fer (lame de fer, et fer très-divisé produit par la réduction partielle de l'oxyde de fer) ; mais la scorie qui surmonte le culot de plomb contient toujours des sulfures, et retient une portion très-notable de l'argent.

Pour obtenir des résultats convenables dans les essais de ces scories, on est obligé de faire deux opérations : l'une d'elles a pour but spécial de déterminer le rendement en plomb ; la seconde est l'essai spécial pour argent. Nous décrirons dans le chapitre suivant les précautions qu'il faut prendre pour réunir la totalité de l'argent dans le culot de plomb qui doit être passé à la coupellation.

Le flux noir convient mieux que le mélange de charbon et de carbonate de soude, pour l'essai des scories qui ne renferment qu'une proportion très-faible de sulfures et de sulfates. Il faut au contraire éviter le flux noir quand il s'agit de scories qui contiennent beaucoup de sulfure de fer, de matte plombeuse,

Digitized by Google

de sulfate de baryte, etc. Pour de pareilles scories, il importe de limiter le plus possible l'action réductrice du charbon, et d'amener le plomb à l'état métallique par les réactions des sulfures sur l'oxyde et sur le sulfate de plomb, et par l'action du fer.

Approximation obtenue dans les essais.

Le rendement à l'essai dépend, pour chaque minerai ou matière plombeuse, de l'habileté de l'opérateur ; de plus, les résultats obtenus dans les conditions les plus favorables s'écartent des teneurs réelles ; les écarts sont d'autant plus grands que les matières essayées sont plus pauvres en plomb. Nous citerons à ce sujet quelques nombres déduits des expériences faites au bureau des essais de l'Ecole des mines.

Les litharges à peu près pures rendent près de 90 pour 100 de plomb ; la perte est d'environ 3 pour 100 du plomb contenu. Pour les litharges antimoniales, la perte s'élève quelquefois jusqu'à 4 et 5 pour 100, et cependant le plomb obtenu retient toujours de l'antimoine.

Les minerais carbonatés presque purs, contenant de 70 à 75 pour 100 de plomb, rendent à l'essai de 66 à 71 pour 100. La perte est, par conséquent, de 5,00 à 5,70 pour 100 du plomb contenu. On peut admettre 5,00 à 6,00 pour 100 comme limites probables des pertes faites dans les essais bien réussis.

Pour les minerais carbonatés, à gangue d'argile ou de calcaire, contenant de 45 à 60 pour 100 de plomb, on obtient de 40 à 56 pour 100 de plomb, en perdant de 11 à 6 pour 100 du métal contenu. Les minerais carbonatés plus pauvres, et les produits obtenus par leur préparation mécanique, contenant de 15 à 25 pour 100 de plomb, donnent rarement plus de 10 à 20 pour 100 à l'essai ; la perte est de 40 à 20 pour 100 du plomb contenu. La perte est encore beaucoup plus forte pour des minerais et pour des matières plus pauvres.

Les scories contenant de 8 à 10 pour 100 rendent ordinairement de 2 à 4 pour 100 de plomb ; la perte dépasse 70 pour 100 du plomb contenu.

Dans les essais des minerais assez riches contenant de la calamine, on obtient assez fréquemment des nombres très-variables, et on n'arrive pas aisément à produire deux culots de poids concordants ; la perte de plomb n'augmente pas aussi rapidement que la proportion de la calamine.

Avec des minerais carbonatés contenant 50 pour 100 de plomb,

Digitized by Google

et de 10 à 15 pour 100 de calamine, on peut obtenir de 42 à 44 pour 100 de plomb, avec une perte variant de 16 à 12 pour 100 du plomb contenu. Les pertes sont relativement beaucoup plus fortes lorsque les minerais sont plus pauvres : un minerai zincifère à la teneur de 20 pour 100 de plomb ne donne pas facilement plus de 10 pour 100 à l'essai ; la perte est, par conséquent, de 50 pour 100 du métal contenu.

Les nombres que nous venons de citer doivent être considérés comme des indications des pertes auxquelles on est exposé dans les essais par la voie sèche ; ils n'offrent pas un degré de certitude tel qu'on puisse les prendre comme point de départ pour corriger les résultats obtenus par les essais, et pour calculer approximativement les teneurs réelles.

Lorsqu'on essaye des minerais, ou des matières argentifères, l'argent se concentre presque en totalité dans le plomb, alors même que la réduction de l'oxyde de plomb n'est pas complète ; il n'y a d'exception que pour les essais des scories qui contiennent des sulfures et des sulfates.

On détermine par coupellation l'argent contenu dans les culots de plomb : cette opération, que nous décrirons dans le chapitre suivant, fait perdre une proportion notable de l'argent, en sorte qu'on n'obtient pour ce métal, comme pour le plomb, que des nombres trop faibles.

Il importe de faire observer que les principales causes de perte pour l'argent se trouvent dans la coupellation, et que les culots de plomb obtenus dans les essais contiennent à très-peu près la totalité de l'argent des minerais.

Lorsqu'on cherche à déterminer par la voie sèche la teneur en argent d'un minerai carbonaté, des litharges, ou d'autres matières oxydées, très-riches en plomb, très-pauvres en argent, on dirige presque toujours l'essai de manière à ne réduire qu'une partie de l'oxyde de plomb : on peut ainsi opérer sur un poids considérable de la matière proposée, et n'obtenir qu'un culot de plomb d'un poids très-faible, pesant de 15 à 20 grammes.

La scorie oxydée ne retient qu'une fraction très-faible de l'argent ; les pertes inévitables à la coupellation sont assez faibles, et on obtient un bouton d'argent plus gros que si, dans la fusion de la matière proposée, on avait réduit la totalité de l'oxyde de plomb.

Digitized by Google

Nous reviendrons bientôt sur ce sujet intéressant, mais nous tenons à constater ici la différence qui existe entre les essais des matières oxydées notablement argentifères, et les essais des matières oxydées pauvres en argent. Pour les premières, en opérant sur un poids généralement assez faible, on obtient dans une seule série d'opérations le rendement en plomb et en argent; pour les secondes matières, on est obligé de faire deux essais, l'un pour plomb, l'autre pour argent.

MINERAIS SULFURÉS.

Les minerais et les produits d'art sulfurés, tels que la galène à gangues terreuses, la galène blendeuse ou pyriteuse, les mattes plombeuses, contiennent ordinairement de l'argent. Il importe de déterminer par les essais le rendement en plomb et la teneur du plomb en argent. Quelquefois seulement, par exemple pour les produits à peu près stériles de la préparation mécanique, il s'agit principalement de fixer la teneur en argent afin de constater les pertes que fait subir la préparation des minerais.

On doit faire varier les procédés d'essais suivant la richesse et la nature des matières proposées, suivant le but principal qu'on se propose d'atteindre. Nous chercherons à faire comprendre la nécessité de ces variations en considérant successivement quelques cas particuliers.

Galène riche a gangues terreuses. — Plusieurs modes d'essai sont employés dans les laboratoires et dans les usines; nous examinerons :

1° La fusion au creuset de fer avec un flux complexe;

2° La fusion au creuset de terre avec le même flux et avec addition d'une lame de fer;

3° et 4° La fusion au creuset de terre avec le flux noir, avec du carbonate de soude, de la soude caustique et une lame de fer.

On emploie des creusets de fer forgé d'environ $0^m,01$ d'épaisseur; les dimensions principales sont les suivantes : hauteur $0^m,130$; diamètre intérieur $0^m,065$. Le moule en fer forgé dans lequel on coule les matières fondues présente un vide de forme conique; la profondeur est de $0^m,085$; le diamètre de la base supérieure est de $0^m,065$. L'épaisseur des parois a peu d'impor- 1° Creuset de fer.

Digitized by Google

tance ; les moules épais et de forme extérieure cylindrique n'ont pas d'autre avantage que leur plus grande stabilité.

Avec les dimensions que nous venons d'indiquer, les creusets et le moule peuvent servir pour les essais des minerais pauvres aussi bien que pour les essais des minerais riches.

Le flux employé pour les essais est un mélange à peu près intime des réactifs suivants :

Tartre brut ou blanc.....	30	parties.
Carbonate de soude sec.....	30	—
Borax fondu.....	15	—
Spath fluor.....	15	—
Nitre.....	10	—
	100	

Tous les réactifs sont en poudre très-fine, à l'exception du nitre, qui est à l'état de gros sable. Ces proportions conviennent à la plupart des minerais qui contiennent, comme gangues, du quartz, de l'argile, du sulfate de baryte, du carbonate de chaux, de la dolomie, du fer carbonaté, et qui ne renferment qu'une proportion très-faible de blende, de pyrites, de sulfure d'antimoine, etc. Pour les minerais très-riches on augmente un peu la proportion du nitre ; on la diminue, au contraire, pour les minerais pauvres.

Pour une galène riche, contenant par exemple de 40 à 60 pour 100 de plomb, on opère sur 10 ou sur 15 grammes au plus. On mélange intimement le minerai porphyrisé, ou du moins réduit en poudre très-fine, avec 3 parties du flux dont nous venons de donner la composition. On fait passer le mélange dans un cornet de papier.

On fait chauffer le creuset de fer, bien décapé à l'intérieur, dans un four de calcination rempli de coke jusqu'à la hauteur des bords supérieurs du creuset. Pendant cette première partie de l'opération, on préserve de l'oxydation les parois intérieures du creuset avec quelques morceaux de charbon de bois.

Lorsque le feu est bien allumé, et le creuset porté au rouge, on retire les morceaux de charbon de bois et on introduit le cornet de papier contenant le mélange du minerai avec le flux. La réaction est un peu vive lorsque le creuset est trop fortement chauffé ; il y a même quelquefois projection des matières ; mais

Digitized by Google

on arrive très-promptement à saisir le degré de chaleur auquel il convient de porter le creuset pour éviter cette cause de perte.

Les matières entrent presque immédiatement en fusion sans boursouflement trop grand; on les maintient en pleine fusion pendant dix minutes. On retire alors le creuset du feu, et on coule les matières dans la lingotière. On renverse le creuset sur une plaque de fer ou de fonte, et on le frappe brusquement à deux ou trois reprises afin de faire tomber les grenailles métalliques qui ont pu rester adhérentes aux parois pendant la coulée.

On peut ordinairement remettre de suite le creuset au feu pour un nouvel essai ; mais il est nécessaire de décaper très-fréquemment les parois, qui se recouvrent promptement d'oxyde de fer et de scories.

On produit le décapage en plongeant le creuset rouge dans de l'eau froide, et en le faisant chauffer ensuite pendant quelque temps après l'avoir rempli d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; on le lave enfin avec de l'eau pure et on l'essuie avec un torchon très-dur. Il n'est pas prudent de faire plus de quatre essais dans le même creuset sans le décaper.

Les matières contenues dans le moule sont solidifiées rapidement ; on peut renverser le moule cinq minutes après la coulée. Le plomb est presque toujours réuni en totalité au sommet du cône ; la scorie renferme très-rarement des grenailles. Il faut cependant ne jamais négliger de constater leur absence en concassant la scorie en fragments assez petits ; on doit recommencer tout essai dans lequel la scorie renferme des grenailles.

On nettoie le culot de plomb d'abord en le frappant doucement de tous les côtés avec un marteau, ensuite en le faisant chauffer pendant deux ou trois minutes dans de l'acide chlorhydrique concentré ; on le lave, on l'essuie attentivement, et on le pèse.

Dans le traitement du culot par l'acide chlorhydrique, on doit constater s'il se dégage de l'hydrogène sulfuré par l'action de l'acide sur la scorie adhérente. Le dégagement d'hydrogène sulfuré indique que la scorie renferme des sulfures, et que, par conséquent, elle doit retenir une fraction plus ou moins notable de l'argent du minerai. Le poids du culot ne peut plus alors donner que le rendement en plomb ; la coupellation du culot donne pour la teneur en argent un nombre trop faible.

Pour la galène, comme pour les minerais oxydés, il est néces-

Digitized by Google

saire de faire au moins deux essais, et de n'adopter comme bons les résultats obtenus que quand deux essais bien réussis donnent des culots de poids presque identiques.

Observation. — Il est à peu près impossible de fixer avec quelque certitude la part qui doit être attribuée à chacun des réactifs qui composent le flux et aux parois du creuset. On peut présumer seulement que dans la fusion, conduite avec une grande rapidité, les réactions ont lieu dans l'ordre suivant :

Le tartre et le carbonate alcalin agissent sur la galène comme le carbonate de soude et le charbon, en amenant la majeure partie du plomb à l'état métallique et en produisant des sulfures alcalins ; les parois du creuset décomposent le sulfure de plomb qui a pu échapper à cette première action, ce qui introduit une certaine quantité de sulfure de fer dans la scorie. Le nitre, employé à l'état de sable, agit principalement pour faire passer à l'état de sulfates les sulfures qui se sont formés à la suite des deux premières actions, et le but spécial de l'addition de ce réactif, en proportion variable avec la richesse du minerai, est d'empêcher qu'au moment de la coulée la scorie retienne une quantité appréciable d'argent. Le spath fluor et le borax agissent seulement comme fondants des gangues terreuses, avec le carbonate de soude, et avec le carbonate alcalin qui est produit par la décomposition du tartre.

Lorsque le creuset étant bien décapé, l'essai est conduit avec la rapidité convenable, la scorie ne retient qu'une proportion presque négligeable de plomb et d'argent : il n'y a perte de ces deux métaux que par volatilisation, et les pertes sont assez faibles.

La galène pure donne jusqu'à 83 pour 100 de plomb ; la perte est d'environ 4 pour 100 du plomb contenu. On ne perd probablement pas dans l'opération une fraction plus notable de l'argent.

Les minerais à gangues terreuses, contenant 40, 50, 60, 70 pour 100, donnent assez facilement 34, 45, 55, 65 pour 100 de plomb, avec des pertes de 15, 10, 8, 7 pour 100 du plomb contenu. Pour des minerais plus pauvres, le rendement s'écarte davantage de la teneur réelle : une galène contenant 25 pour 100 de plomb ne rend pas ordinairement plus de 13 pour 100 ; la perte est par conséquent d'au moins 35 pour 100 du plomb contenu dans le minerai.

Dans les essais au creuset de fer des galènes de richesse

Digitized by Google

moyenne et des galènes pauvres, on arrive très-facilement à ne pas laisser de sulfures dans les scories et à réunir tout l'argent dans le plomb métallique : les scories retiennent presque toujours de l'oxyde de plomb ; les pertes faites sur l'argent sont relativement moins fortes que celles qui sont faites sur le plomb. Il en résulte que si on essaye un certain nombre d'échantillons de la même galène, mélangée de proportions diverses de gangues terreuses, les échantillons les plus pauvres en plomb donnent les culots les plus riches en argent.

L'emploi des creusets de fer présente un grave inconvénient lorsqu'on n'a pas l'attention de les décaper très-fréquemment. Il reste presque toujours dans le creuset, après chaque coulée, une certaine quantité de scories retenant des grenailles de plomb : ces grenailles se réunissent au plomb obtenu dans l'essai suivant, et modifient sa teneur en argent. 2° Creuset de terre.

De plus, les creusets fréquemment décapés sont promptement mis hors de service : les parois intérieures deviennent rugueuses et le plomb métallique ne coule pas en totalité dans le moule ; on est obligé de rechercher avec attention les grenailles qui tombent du creuset quand on le frappe sur la plaque de fonte après la coulée. Quelques-unes d'entre elles sont très-petites ; recouvertes de scories, elles échappent aux recherches ; la perte de plomb est toujours plus forte à mesure que le creuset est plus vieux.

On évite ces inconvénients en remplaçant les creusets de fer par des creusets de terre, et en se servant d'une lame de fer pour produire l'action des parois métalliques.

L'opération est conduite à peu près de la même manière.

On place le creuset dans un four de calcination chauffé avec du coke : la lame de fer, recourbée en fer à cheval, est mise dans le creuset, et celui-ci est recouvert par de gros morceaux de charbon de bois.

Lorsque le creuset est porté au rouge, on enlève les charbons, on introduit le cornet de papier contenant le mélange du minerai avec le flux. On laisse les matières en pleine fusion pendant un quart d'heure, ou même pendant vingt minutes lorsqu'il s'agit d'un minerai très-riche ; on agite presque constamment avec la lame de fer.

Lorsqu'on suppose que toutes les réactions sont terminées, on retire la lame de fer, et on procède à la coulée.

Digitized by Google

Le même creuset peut servir pour les deux essais qui sont faits sur le même minerai : on pourrait même, à la rigueur, faire un troisième essai dans le même creuset.

On voit, d'après ce qui précède, que l'emploi du creuset de terre oblige à prolonger un peu la fusion. Il est inutile d'augmenter la proportion de nitre dans le flux ; le nitre est entièrement décomposé avant la fin de l'essai ; mais son action sur les sulfures de la scorie est complétée par celle de l'air atmosphérique, qui est en contact avec la surface des matières en fusion.

Les scories obtenues dans les creusets de terre ne renferment pas plus fréquemment des sulfures que les scories produites dans les creusets de fer. Le rendement en plomb est presque toujours un peu plus faible, et cela résulte de la nécessité de prolonger la fusion pour amener la totalité du plomb à l'état métallique.

La galène pure rend bien rarement plus de 82 pour 100 : les minerais contenant 50 et 20 pour 100 de plomb ne rendent pas ordinairement plus de 43 et 12 pour 100.

Observations. — On préfère généralement les creusets de fer dans les usines, et les creusets de terre dans les laboratoires dans lesquels on n'a l'occasion de faire des essais qu'à des intervalles quelquefois très-longs.

Ces préférences se comprennent aisément.

Dans les usines, on doit faire des essais très-nombreux ; on doit donc apprécier vivement l'économie de temps que présentent les creusets de fer ; l'opérateur n'a pas à se préoccuper du décapage, qui est confié à un ouvrier.

Dans les laboratoires, l'économie de temps n'a pas la même importance : on doit s'attacher principalement à déterminer avec certitude la teneur en argent des minerais : les creusets de fer ne servant qu'à de longs intervalles, sont rouillés à l'intérieur et doivent être décapés pour chaque série d'essais, quelquefois même pour l'essai d'un seul minerai.

3° Flux noir.

L'opération est conduite d'une manière toute différente lorsqu'on emploie le flux noir, ou bien un mélange équivalent de carbonate de soude sec et de charbon de bois pulvérisé.

On place dans un creuset de terre, qui doit être rempli tout au plus à la moitié de sa hauteur, le mélange intime du minerai avec 3 parties de flux : on recouvre le tout d'un peu de flux noir ou de

Digitized by Google

carbonate de soude ; on plonge dans la matière une lame de fer recourbée en fer à cheval.

Le creuset est chauffé lentement jusqu'au rouge : on agite assez fréquemment avec la lame de fer pour apaiser le boursouflement, quelquefois très-fort, qui commence à se manifester dès que les matières entrent en fusion.

On maintient les matières fondues pendant au moins quinze minutes. Après ce temps, on admet que toutes les réactions sont terminées, on retire la lame de fer ; on laisse refroidir lentement le creuset, ou bien on fait couler les matières dans une lingotière.

Dans tous les cas, la scorie contient assez fréquemment des grenailles, qu'il faut rechercher avec beaucoup d'attention : on doit considérer l'essai comme manqué lorsque les grenailles sont trop nombreuses. On répète toujours l'essai jusqu'à ce qu'on obtienne deux culots de poids presque identiques.

Dans ce procédé, le boursouflement est très-fort lorsque la gangue du minerai est du quartz ou de l'argile, ou bien lorsque les parois du creuset sont attaquées rapidement par le carbonate alcalin, soit que le creuset soit trop poreux, soit qu'on chauffe trop fortement.

C'est là un premier inconvénient ; il suffit pour faire préférer les deux procédés d'essai que nous avons décrits d'abord ; mais il n'est pas le seul.

Le plomb est amené à l'état métallique en grande partie par l'action du flux noir, en partie par celle du fer : ces deux actions produisent des sulfures, qui retiennent dans la scorie une proportion très-notable de l'argent. La teneur du plomb obtenu est trop faible. Le flux noir ne doit donc jamais être employé pour l'essai des minerais argentifères.

Avec le flux noir et la lame de fer on obtient difficilement plus de 80 pour 100 de plomb en opérant sur de la galène pure : un minerai tenant 50 pour 100 de plomb ne rend pas plus de 40 à 41 pour 100 de métal à l'essai.

L'opération doit être conduite à peu près de la même manière lorsqu'on emploie de la soude caustique, le carbonate de soude et une lame de fer. 4° Carbonate de soude et soude caustique.

On place au fond du creuset quelques morceaux (de 15 à 20 grammes) de soude ou de potasse caustique ; on les recouvre par le mélange intime de 15 grammes du minerai avec 40 grammes

Digitized by Google

de carbonate de soude sec ; on met un peu de carbonate de soude à la surface ; on plonge dans les matières les deux branches d'une lame de fer recourbée en fer à cheval.

On fait chauffer lentement au rouge sombre ; il se produit un boursouflement considérable au moment où l'alcali abandonne une partie de l'eau d'hydratation : on ne parvient pas toujours à empêcher les matières de passer par-dessus les bords du creuset. Le boursouflement dure à peine quelques minutes : lorsqu'il est calmé, les matières sont au rouge sombre et en fusion parfaite. On peut alors porter le creuset au rouge ; on le maintient à ce degré de chaleur pendant quinze ou vingt minutes, suivant la richesse du minerai : il n'y a plus de boursouflement lorsqu'on ne chauffe pas trop fortement, et lorsque le creuset est de bonne qualité : il faut cependant agiter fréquemment avec la lame de fer, afin de mettre le fer en contact avec toutes les parties des matières en fusion.

Lorsqu'on suppose que les réactions sont terminées, on retire la lame de fer et on l'examine attentivement : lorsqu'on voit à la surface de petites grenailles de plomb, il faut remettre la lame dans le creuset et faire chauffer encore pendant quelques minutes : lorsqu'on n'observe pas de grenailles sur le fer, on est certain que la scorie ne retient plus une quantité appréciable de plomb, on laisse le creuset se refroidir lentement.

On le casse quand il est tout à fait froid et on examine la scorie : si elle contient des grenailles, l'essai est manqué : lorsque la scorie est exempte de grenailles, on prend le poids du culot de plomb et on répète l'essai au moins une fois.

Observations. — Ce mode d'essai est d'une application assez difficile ; on n'obtient des résultats convenables que si on possède une grande habitude de conduire le feu. Cette habitude se perd très-promptement : lorsqu'on a cessé pendant plusieurs mois de faire des essais, on ne peut avoir aucune confiance dans les résultats des premiers essais qu'on entreprend ; il faut souvent plus d'un jour pour acquérir de nouveau le *tour de main*, qui seul assure la réussite de l'opération.

Nous avons vu plusieurs opérateurs, après une interruption de trois ou quatre mois, obtenir de 50 à 68 pour 100 de plomb d'une galène à peu près pure, qui leur rendait ensuite plus de 80 pour 100.

Digitized by Google

Dans le procédé que nous venons de décrire, les réactions principales sont les suivantes : Réactions.

L'alcali et le carbonate alcalin décomposent la majeure partie de la galène, en produisant des sulfures et des sulfates alcalins, et en laissant une certaine quantité de sulfure de plomb dans la scorie : l'oxygène de l'air transforme assez rapidement les sulfures en sulfates : le fer métallique précipite le plomb que contiennent les matières fondues. Lorsque l'opération est conduite avec les soins convenables, la scorie ne renferme que très-peu de plomb et de sulfures, le culot de plomb contient à peu près tout l'argent du minerai.

La perte par volatilisation est faible ; l'alcali caustique donne à la scorie une fluidité très-grande, à une température relativement peu élevée.

Les rendements obtenus sont peu différents de ceux que donne le second des procédés que nous avons décrits (emploi du flux complexe au creuset de terre) : la galène pure rend jusqu'à 83 pour 100 de plomb.

Le rendement en argent des culots obtenus est à peu près le même avec le flux complexe ou bien avec la soude, le carbonate de soude et la lame de fer. Les culots contiennent, à très-peu près, la totalité de l'argent des minerais lorsque les scories ne retiennent pas de sulfures, et ce résultat dépend presque exclusivement de l'habileté de l'opérateur.

Avec le flux complexe, l'agent d'oxydation des sulfures est le nitre; la proportion de ce réactif, la grosseur des grains, la conduite du feu, modifient son action dans des limites fort étendues ; une longue expérience peut seule apprendre de quelle manière il faut opérer pour les divers minerais.

Avec la soude et le carbonate de soude, les sulfures de la scorie sont oxydés par l'oxygène de l'air, et c'est encore à la suite d'une longue expérience, nous dirions volontiers par instinct, que l'opérateur parvient à saisir le moment où cette action oxydante a été suffisamment prolongée.

Minerais pauvres. — Les essais des minerais pauvres, à gangues terreuses, doivent être faits à peu près comme ceux des minerais riches. On opère sur des poids beaucoup plus forts, de 25 à 100 grammes, suivant la teneur présumée des minerais. On

Digitized by Google

emploie les réactifs dans une proportion beaucoup plus faible, afin de limiter le plus possible le volume des scories. La proportion des réactifs dépend presque exclusivement de la nature des gangues, car la partie la plus difficile de l'opération est de faire acquérir rapidement aux scories une fluidité suffisante à la température la plus basse possible : les réactifs se trouvent toujours en excès considérable relativement à la galène.

On doit préférer les creusets de fer aux creusets de terre : en effet, le volume des matières en fusion étant très-considérable, et la quantité de sulfure de plomb contenu étant très-petite, il importe d'augmenter autant que possible la surface métallique, qui doit déterminer la précipitation du plomb.

Prenons pour exemple un minerai à gangue d'argile et de calcaire, contenant environ 2 pour 100 de galène.

On mélange intimement 100 grammes du minerai avec 100 grammes d'un flux contenant :

Tartre blanc	30
Carbonate de soude sec	40
Borax fondu	15
Spath fluor	12
Nitre	3
	100

La principale différence entre ce flux et celui dont nous avons cité précédemment la composition est dans la proportion du nitre, qui est beaucoup plus faible.

On introduit ce mélange dans un grand creuset de fer, préalablement chauffé au rouge; on pousse assez rapidement le feu jusqu'au rouge presque vif; on coule dans la lingotière dès que les matières ont pris une fluidité suffisante, ce qui arrive ordinairement après quinze minutes.

La scorie ne retient pas de sulfures, elle renferme au contraire presque toujours une petite quantité d'oxyde de plomb : la perte de métal par volatilisation est très-forte.

D'un minerai contenant 2 pour 100 de plomb, on retire rarement plus de $0^{gr},70$ de plomb ; l'argent du minerai est concentré presque en totalité dans le plomb. On obtient donc par la coupellation du culot une teneur en argent, à peu près exacte lorsqu'on la rapporte au minerai, et trop élevée lorsqu'on la rapporte au plomb.

Digitized by Google

Ainsi, par exemple, on soumet à l'essai un minerai très-pauvre, contenant de la galène disséminée dans une gangue terreuse : la galène elle-même donne, à l'essai, du plomb à la teneur de 500 grammes d'argent : l'essai du minerai produisant un culot de plomb pesant $0^{gr},30$ environ, le plomb laisse par coupellation un bouton d'argent pesant $0^{gr},030$.

Le poids du bouton peut servir à calculer la richesse du minerai en argent, mais non pas la teneur du plomb d'œuvre qui sera obtenu à la suite des opérations industrielles, préparation mécanique et traitement métallurgique.

Ces observations démontrent que l'essai pour plomb des minerais très-pauvres, ne peut donner aux directeurs d'usines que des indications insuffisantes et même erronées.

Pour obtenir des renseignements véritablement utiles, il faut traiter les minerais au laboratoire, par des opérations analogues à celles auxquelles ils devront être soumis dans la pratique. On doit faire d'abord par un lavage la séparation des gangues, et soumettre ensuite à l'essai le schlich plus ou moins riche qui est donné par le lavage.

Lavage à l'auget. — On pulvérise un poids considérable, 1 kilogramme par exemple, de minerai : on doit chercher à réduire le minerai en sable plus ou moins fin, suivant la dissémination de la galène dans les gangues, en évitant de produire une proportion trop forte de matières très-fines.

On arrive à ce résultat en imitant ce qui se fait dans les ateliers de préparation mécanique. On concasse le minerai ; on sépare par triage les morceaux qui ne renferment pas du tout de galène[1] : tout le reste est écrasé dans un mortier de fonte : après un petit nombre de coups de pilon, on sépare par tamisage toutes les parties qui ont été amenées à l'état de division qu'on cherche à obtenir ; les fragments arrêtés par le tamis sont reportés au mortier.

Par des tamisages très-fréquents, on parvient à réduire la totalité du minerai en sable fin, ne contenant qu'une proportion relativement faible de poussière trop fine. La matière ainsi préparée est lavée en plusieurs fois sur l'auget. On ne doit pas opérer chaque fois sur plus de 100 grammes.

[1] Dans quelques filons de galène les gangues sont argentifères ; il est presque toujours prudent de soumettre à l'essai pour argent les morceaux ainsi séparés par triage.

Digitized by Google

On emploie dans les laboratoires des augets de formes très-diverses et de dimensions très-différentes; les résultats obtenus dépendent bien plus de l'habileté de l'opérateur que des dimensions de l'instrument; c'est donc sous toutes réserves que nous donnons les nombres suivants : longueur totale, $0^m,60$; largeur à la tête, $0^m,20$; largeur au pied, $0^m,12$; profondeur, $0^m,02$. L'auget est en bois, et doit être assez léger pour qu'on puisse le tenir longtemps sans fatigue d'une seule main.

On se place sous un filet d'eau dont on peut faire varier le diamètre à volonté, au-dessus d'une pierre à laver, sur laquelle on dispose les terrines ou les capsules destinées à recevoir les sables qui sortent de l'auget.

Débourbage. On met 100 grammes de minerai pulvérisé dans une grande capsule remplie d'eau; on agite vivement pendant quelques minutes, afin de mettre tout le minerai en suspension dans l'eau; on laisse en repos pendant deux minutes environ; on fait écouler presque tout le liquide, qui tient en suspension toutes les parties fines; on répète ce débourbage jusqu'à ce que l'eau cesse de se troubler par l'agitation du minerai. On recueille toutes les liqueurs décantées, afin de laver séparément sur l'auget le dépôt des matières fines.

Lavage. On voit que cette opération préliminaire a pour résultat d'obtenir le *classement* des matières qui doivent être lavées.

On fait passer les sables débourbés de la capsule sur la tête de l'auget; on amène le filet d'eau sur la tête, au-dessus du point où se trouvent les sables, et on cherche à produire l'entraînement par l'eau des gangues terreuses, en retenant la galène sur l'auget. On atteint ce résultat, avec plus ou moins de netteté, de bien des manières différentes. Nous ne citerons qu'un seul procédé de lavage.

On tient d'une main l'auget un peu incliné, tandis que de l'autre main on lui imprime un mouvement saccadé, analogue à celui qui est produit sur les tables à secousses. On règle l'inclinaison de l'auget, la quantité d'eau et l'intensité des saccades, de telle sorte que la galène remonte sur la tête, tandis que les gangues descendent entraînées par l'eau. De temps en temps, on interrompt le lavage pour ramener toutes les matières vers la tête; on s'arrête lorsque le schlich resté sur l'auget paraît avoir une teneur de 40 à 50 pour 100.

Digitized by Google

Les sables entraînés par l'eau tombent dans une capsule; on les recueille pour les laver une seconde fois. On fait passer le schlich dans une autre capsule, et on procède au lavage d'une nouvelle quantité de sables débourbés.

Lorsqu'on a fini de laver les sables, on traite de la même manière les matières pauvres qui ont été entraînées par l'eau, sans recueillir les sables qui sortent de l'auget.

On termine par le lavage des boues données par les eaux du débourbage.

On réunit tous les schlichs ; on les fait sécher à 100 degrés et on les pèse. On en fait l'essai pour plomb ; on coupelle le plomb obtenu, et on rapporte au minerai brut les nombres qui sont donnés par l'essai pour les deux métaux.

Ces opérations permettent de calculer combien de schlich on peut obtenir du minerai proposé, et quelle est la teneur du schlich en plomb et en argent. Elles donnent, en outre, un renseignement très-utile sur la perte d'argent qu'occasionne la préparation mécanique. A cet effet, on calcule la quantité d'argent que contient une quantité déterminée du minerai : 1° d'après l'essai direct du minerai ; 2° d'après l'essai du schlich. Le premier nombre est toujours le plus élevé, car il n'y a qu'une perte très-faible d'argent dans l'essai d'un minerai très-pauvre, et le lavage fait perdre une portion très-notable de l'argent.

En répétant ces opérations sur le même minerai, en poussant plus ou moins loin l'enrichissement du schlich, on peut obtenir des indications précieuses sur les pertes d'argent qui seront faites à la préparation mécanique, suivant que l'on cherchera à obtenir des schlichs plus ou moins riches.

Minerais blendeux. — Les minerais contenant une faible proportion de blende peuvent être essayés par les procédés (1°, 2°, 4°), que nous avons décrits pour les galènes à gangues terreuses. Les pertes de plomb et d'argent sont plus fortes, surtout lorsqu'on emploie le flux dont nous avons cité la composition, et lorsqu'on opère dans des creusets de fer. Le procédé d'essai le plus convenable est celui dans lequel on fait agir la soude, le carbonate de soude et une lame de fer. Nous devons présenter quelques observations à ce sujet.

Digitized by Google

1° Creuset de fer.

Dans la fusion rapide au creuset de fer du minerai mélangé avec le flux, la blende est partiellement décomposée par le carbonate de soude, par le tartre et par les parois du creuset. Une partie du zinc est amenée à l'état métallique, et se volatilise en entraînant une certaine quantité de plomb et d'argent. Une autre partie du zinc passe d'abord dans la scorie à l'état de sulfure ; le sulfure est transformé ensuite en oxyde de zinc par l'action du nitre et du carbonate de soude, avec production de sulfates alcalins.

La proportion de l'oxyde de zinc étant faible, la scorie est aussi fluide que dans les essais des minerais qui ne renferment pas de blende. L'augmentation des pertes de plomb et d'argent provient exclusivement de la volatilisation partielle du zinc.

2° Creuset de terre.

Les pertes sont un peu moindres lorsqu'on opère au creuset de terre, parce qu'il se volatilise une proportion plus faible de zinc métallique. Le contact de la lame de fer avec les matières est peu intime; le fer n'intervient pour décomposer l'oxyde de zinc que dans les derniers moments de l'oxydation; la scorie ne contient plus alors que très-peu de plomb et d'argent; les vapeurs de zinc n'entraînent qu'une quantité négligeable des deux métaux.

La cause la plus importante, on pourrait même dire la seule cause de l'augmentation de la perte de plomb et d'argent, est la décomposition du sulfure de zinc par le tartre. Ce réactif agit sur la blende, dans les premiers moments de l'essai, comme du carbonate de potasse mélangé de charbon, c'est-à-dire avec production de sulfure alcalin qui se combine avec une partie du sulfure de zinc, et avec volatilisation de zinc métallique. Ce sont les vapeurs de zinc, qui se dégagent à la suite de cette réaction, qui entraînent une quantité appréciable de plomb et d'argent.

4° Soude et carbonate de soude.

Dans ce procédé d'essai, la cause de perte que nous venons de signaler n'existe pas; il ne peut y avoir volatilisation de zinc métallique que par l'action du fer, et vers la fin de l'opération. Le zinc reste presque en totalité dans la scorie; il se trouve d'abord à l'état d'oxyde et à l'état de sulfure. Ce dernier composé est oxydé par l'air, en même temps que le sulfure alcalin et que le sulfure de fer. Sa présence dans la scorie oblige à prolonger un peu la fusion; il en résulte une perte sensible par volatilisation, pour le plomb et pour l'argent; elle est plus faible (pour l'argent

Digitized by Google

surtout) que celles qui sont dues, dans les deux autres procédés, à l'action du tartre sur la blende.

Pour les essais des minerais qui contiennent une proportion un peu forte de blende, il ne faut pas se servir de creusets de fer et de flux renfermant du tartre, et il convient de modifier le quatrième procédé d'essai.

On opère sur 20 grammes de minerai amené à l'état de poussière très-fine ; on mélange le minerai avec 2 parties de carbonate de soude, 2 parties de borax, et avec une quantité de nitre variable avec la proportion de la blende. On introduit le mélange dans un grand creuset de terre, contenant au moins 20 grammes de soude caustique ; on recouvre la matière d'une couche mince de carbonate de soude.

On fait chauffer très-lentement jusqu'à fusion; on apaise le boursouflement, lorsque cela est nécessaire, en agitant les matières avec une lame de fer non recourbée. Lorsque la fusion est devenue tranquille, on fait chauffer au rouge pendant vingt minutes environ. On enlève la lame de fer, et on laisse le creuset se refroidir avec lenteur.

On casse le creuset, et on examine la scorie; on constate l'absence des grenailles; on s'assure que la scorie, traitée par l'acide chlorhydrique, ne donne qu'un très-faible dégagement d'hydrogène sulfuré. On pèse le culot, et on répète l'essai jusqu'à ce qu'on obtienne deux nombres presque identiques pour le plomb.

Dans l'essai ainsi conduit, on cherche à faire passer la totalité du zinc dans la scorie, et à oxyder tous les sulfures que contient cette scorie à la suite des actions de l'alcali et du carbonate alcalin. Les agents d'oxydation sont le nitre et l'oxygène de l'air. Il est nécessaire de faire intervenir ces deux agents. En effet, on arrive bien à produire par l'oxygène de l'air l'oxydation des sulfures de la scorie, mais en prolongeant beaucoup la fusion, et en perdant par suite, par volatilisation, une proportion très-notable du plomb et de l'argent. Il n'est pas possible d'employer le nitre en quantité suffisante pour que la scorie ne renferme pas de sulfures; il est trop difficile de régler avec certitude l'action de cet agent; en l'employant en quantité un peu forte, on s'expose à faire passer dans la scorie une proportion notable d'oxyde de plomb.

On est donc obligé d'opérer comme nous l'avons indiqué, de

Digitized by Google

limiter, par l'addition du nitre aux réactifs alcalins, la quantité de sulfures que renferme la scorie, et de produire l'oxydation de ces sulfures par l'oxgène de l'air. On n'ajoute le borax que pour donner aux scories, chargées d'oxyde de zinc, une fluidité convenable.

On ne peut obtenir pour le plomb et pour l'argent que des résultats trop faibles; les rendements à l'essai sont toujours inférieurs à ceux qu'on obtient des minerais à gangues terreuses de même richesse. Ainsi une galène contenant 20 pour 100 de blende, 50 pour 100 de sulfure de plomb et 30 pour 100 de gangues, ne rend pas plus de 35 pour 100 de plomb. Les résultats sont relativement plus inexacts pour des minerais plus pauvres en plomb.

Les teneurs en argent des culots de plomb présentent beaucoup d'irrégularité.

Lorsqu'on parvient à éviter que les scories contiennent des sulfures, la perte d'argent est relativement beaucoup plus faible que la perte de plomb; les boutons d'argent que donne la coupellation, représentent assez approximativement l'argent contenu dans les minerais. On a donc une approximation suffisante pour la teneur en argent des minerais, tandis qu'en rapportant l'argent au plomb, on arrive pour le plomb à des teneurs trop élevées.

Si, au contraire, les scories contiennent encore des sulfures, les pertes de plomb sont moins fortes, la perte d'argent est plus grande. En rapportant aux minerais les poids des boutons d'argent, on obtient des teneurs trop faibles; en rapportant l'argent au plomb, on arrive à des teneurs qui se rapprochent assez fréquemment de celles des plombs d'œuvre produits dans le traitement métallurgique.

Minerais blendeux très-pauvres. — On ne parvient à obtenir aucun résultat approché, en essayant par voie sèche les minerais blendeux qui ne contiennent qu'une faible proportion de galène; on doit soumettre ces minerais à deux séries d'opérations :

1° On détermine leur teneur en argent en les traitant comme blendes argentifères, et en suivant la marche que nous indiquerons dans le chapitre xxi.

2° On cherche à séparer la galène de la blende et des gangues, par lavage à l'auget, en opérant sur un poids considérable de

Digitized by Google

minerai, et en procédant au lavage comme nous l'avons dit pour les minerais pauvres non blendeux. On pèse le schlich obtenu; on l'essaye pour plomb et pour argent, et on rapporte les nombres obtenus au poids du minerai qui a été soumis au lavage.

Les résultats que donnent ces deux séries d'opérations, permettent de calculer la teneur du minerai en argent, la proportion et la richesse du schlich plombeux qu'on pourra retirer par la préparation mécanique, la perte probable d'argent qui sera faite dans la préparation; ils ne donnent aucune indication certaine sur la perte de plomb.

Minerais pyriteux. — Considérons d'abord les minerais assez riches en plomb, contenant une proportion un peu notable de pyrites ; on peut leur appliquer les trois procédés d'essai (1°, 2°, 4°), que nous avons décrits pour les galènes à gangues terreuses, en faisant varier la composition des flux suivant la proportion des pyrites.

Dans les deux premiers procédés, lorsqu'on emploie le flux dont nous avons donné la composition, on obtient une scorie renfermant du sulfure de fer, retenant un peu de sulfures de plomb et d'argent; le poids du culot de plomb est un peu trop faible. Le plomb ne contient pas tout l'argent du minerai.

On évite la perte d'argent en augmentant la proportion du nitre dans le flux, de telle manière que la scorie ne renferme pas de sulfures au moment de la coulée.

Nous ne pouvons citer aucun nombre pour la proportion de nitre qu'il faut ajouter au flux, car elle dépend de la grosseur des grains du réactif et de la rapidité avec laquelle l'opération est conduite. L'opérateur doit *estimer*, pour chaque minerai pyriteux, la quantité de nitre qu'il doit ajouter au flux pour que la scorie ne retienne pas d'argent. Nous ferons seulement observer qu'on se trouve placé entre deux difficultés :

Ou bien la quantité de nitre est trop petite; la scorie retient un peu d'argent. Le poids du culot de plomb donne, avec une approximation suffisante, le rendement en plomb du minerai; mais la coupellation du culot conduit à un bouton d'argent d'un poids trop faible : on évalue trop bas la teneur en argent. De plus, lorsque les galènes contiennent un peu d'or, ce métal est retenu dans la scorie, par les sulfures, en proportion relativement plus

Digitized by Google

forte que l'argent; l'essai donne des nombres inexacts pour les deux métaux précieux;

Ou bien le nitre est employé en excès; la scorie ne retient pas une quantité appréciable d'or et d'argent; elle renferme de l'oxyde de plomb. L'essai donne alors, pour le rendement en plomb, un nombre trop peu élevé. Le culot de plomb contenant à peu près la totalité des métaux précieux, on obtient, par la coupellation, l'or et l'argent avec une exactitude presque suffisante. On calcule assez approximativement la teneur du minerai lui-même, mais la teneur du plomb est trop élevée.

Il convient donc de faire varier la quantité de nitre dans le flux, non-seulement suivant la proportion des pyrites que renferme le minerai, mais encore suivant le but principal qu'on se propose : la détermination du rendement en plomb ou de la teneur en argent et en or.

Ces observations sont applicables au quatrième procédé d'essai. On ne doit pas compter seulement sur l'action oxydante de l'air, pour transformer les sulfures que contient la scorie dans l'essai d'une galène pyriteuse, fondue au creuset de terre avec de la soude, du carbonate de soude et une lame de fer. Il faut ajouter du nitre à l'alcali et au carbonate alcalin. La proportion de nitre dépend de la nature du minerai; elle doit être d'autant plus grande que le minerai est plus pyriteux; mais l'opérateur doit la faire varier dans des limites très-étendues, d'après son expérience acquise.

Il est possible d'obtenir, par ce procédé, des nombres suffisamment approchés pour le plomb et pour les métaux précieux, avec plus de facilité que par les deux autres modes d'essai. En effet, on arrive assez aisément à régler la quantité de nitre et la conduite du feu, de telle manière qu'une fois les matières en pleine fusion, les sulfures se trouvent en proportion assez faible; l'action oxydante de l'air suffit alors pour les transformer en oxydes et sulfates, ainsi que cela se passe dans les essais des minerais non pyriteux.

Il résulte de cette observation que, pour les galènes pyriteuses, de même que pour les minerais blendeux, le procédé d'essai le plus convenable est celui dans lequel on emploie comme réactifs la soude, le carbonate de soude et une lame de fer, modifié par l'addition d'une proportion variable de nitre.

Digitized by Google

Minerais pyriteux très-pauvres. — Il est à peu près impossible d'essayer directement pour plomb les minerais qui contiennent beaucoup de pyrites et très-peu de galène; on n'obtient que des nombres beaucoup trop faibles pour le rendement en plomb et pour la teneur en or et en argent. Il faut opérer comme pour les blendes contenant très-peu de galène.

On fait l'essai spécial pour or et pour argent; on prépare par lavage à l'auget du schlich contenant de 25 à 30 pour 100 de plomb; on fait l'essai du schlich, et on coupelle le plomb obtenu. On fait ensuite la comparaison de tous les résultats, et on en déduit : la teneur du minerai proposé en argent et en or; la proportion de schlich qu'on pourra retirer par la préparation mécanique; la perte probable de métaux précieux, qui sera faite dans la préparation, pour une richesse déterminée du schlich.

Galènes antimoniales. — La présence du sulfure d'antimoine dans la galène contribue à rendre très-inexacts les nombres obtenus par les essais. Le procédé qui donne les résultats les moins défavorables est le suivant :

On mélange intimement la galène, réduite en poudre très-fine, avec 4 parties de carbonate de soude; on l'introduit dans un creuset, assez grand pour être rempli tout au plus à la moitié de sa hauteur; on recouvre les matières avec du carbonate de soude; on fait chauffer très-lentement jusqu'à fusion; on maintient les matières fondues pendant vingt minutes environ.

On admet qu'à ce moment les réactions sont terminées; on laisse refroidir le creuset; on le casse; on pèse le culot de plomb lorsque les scories ne renferment pas de grenailles. On répète l'essai au moins deux fois; mais on ne peut pas s'attendre à une très-grande concordance dans les poids des culots; on choisit, pour calculer le rendement du minerai, le culot dont la malléabilité est la plus grande.

La conduite du feu offre plus de difficultés que dans les essais des minerais qui ne renferment pas d'antimoine. Il faut éviter d'employer une lame de fer; on ne parvient à empêcher un boursouflement trop considérable qu'en élevant très-progressivement la température, et en tenant constamment la partie supérieure du creuset plus chaude que la partie inférieure.

Observations. — Le plomb obtenu renferme toujours de l'an-

Digitized by Google

timoine ; la scorie ne retient qu'une quantité extrêmement faible de plomb ; elle renferme une portion très-notable de l'antimoine sous des états chimiques divers, variables avec la durée de la fusion au contact de l'air.

L'action du carbonate alcalin sur les sulfures de plomb et d'antimoine donne de l'antimoine et du plomb métalliques, des combinaisons des sulfures d'antimoine et de sodium, d'oxyde d'antimoine ou d'acide antimonique et de soude. La majeure partie du sulfure de plomb est décomposée; les matières en fusion ne retiennent que très-peu de ce sulfure en suspension ou en combinaison avec le sulfure alcalin ; il ne se forme qu'une proportion assez faible de sulfate alcalin. Les proportions de sulfure de plomb et de sulfate alcalin dépendent de la quantité de sulfure d'antimoine que renferme le minerai.

L'action du carbonate alcalin sépare, à très-peu près, la totalité du plomb à l'état métallique, lorsque le minerai contient 30 pour 100 de sulfure d'antimoine et 50 pour 100 de galène ; pour des minerais renfermant proportionnellement moins de sulfure d'antimoine, l'action du réactif alcalin laisse dans la scorie une quantité notable de sulfure de plomb.

Dans l'essai, on laisse pendant environ vingt minutes les matières en fusion au contact de l'air, dans le but de produire l'oxydation de tous les sulfures.

Lorsque ce but est atteint, la scorie ne retient qu'une proportion négligeable des métaux précieux ; aucun signe apparent ne permettant de reconnaître, pendant l'essai, le moment où les sulfures sont complétement transformés, on est toujours exposé à laisser dans la scorie un peu d'or et d'argent. On ne pourrait éviter cette perte qu'en prolongeant la fusion, ou en ajoutant un peu de nitre au carbonate de soude.

On ne doit pas prolonger la fusion, car l'antimoine et le plomb métalliques se volatilisent rapidement à la température rouge ; leurs vapeurs entraînent une proportion notable de l'argent ; la perte par volatilisation est déjà fort grande dans la durée que nous avons assignée à la fusion.

On ne doit pas non plus ajouter du nitre au carbonate alcalin ; le réactif oxydant agit en partie sur le sulfure de plomb ; la scorie contient de l'oxyde de plomb ; le culot donné par l'essai contient à peu près la totalité des métaux précieux, mais son

Digitized by Google

poids ne peut conduire à aucune approximation pour le rendement en plomb du minerai. On ne doit se servir de nitre que dans des cas particuliers, par exemple lorsqu'on ne tient à déterminer que la teneur du minerai en or et en argent.

En appliquant le procédé d'essai tel que nous l'avons décrit, on obtient un culot de plomb antimonial ; il y a perte notable de plomb, d'argent et d'or ; la coupellation du culot occasionne de nouvelles pertes pour l'or et pour l'argent. Les résultats sont donc très-incertains. Le poids du culot donne quelquefois pour le plomb un nombre trop fort ; l'antimoine qu'il renferme compense au moins en partie la perte ; pour les métaux précieux, les nombres obtenus sont toujours trop faibles.

Nous avons recommandé de ne pas se servir d'une lame de fer dans l'essai des galènes antimoniales ; le fer produit toujours de l'antimoniure de fer qui passe dans le culot ; le plomb obtenu renferme du fer et de l'antimoine. Il en résulte une incertitude plus grande pour le calcul du rendement en plomb d'après le poids du culot ; de plus, la coupellation du plomb antimonial et ferreux présente de grandes difficultés. Il faut, pour le même motif, éviter l'emploi des creusets de fer.

SULFATE DE PLOMB. — MINERAIS GRILLÉS. — ANTIMONIATES.

Les essais des sulfates de plomb naturels ou artificiels, des minerais grillés qui contiennent presque toujours une proportion assez forte de sulfate de plomb, des mattes grillées, des arséniates, des antimoniates, des chlorophosphates, etc., peuvent être faits par les deux premiers procédés que nous avons décrits pour les galènes riches en plomb.

On opère sur 15 ou 20 grammes de la matière, suivant sa richesse ; on les mélange intimement avec 4 parties d'un flux contenant :

Tartre	40
Carbonate de soude	40
Borax	20
	100

On ajoute au mélange soit une certaine quantité de charbon, soit une proportion de nitre, variable avec la nature du minerai ou du produit d'art qu'il s'agit d'essayer. Le but spécial de cette

Digitized by Google

addition de nitre est d'oxyder, sur la fin de l'opération, les sulfures, arséniures, etc., qui ont pu être produits par les actions du tartre et du carbonate de soude, et de faire passer dans le culot de plomb la totalité des métaux précieux que renferme la matière proposée. Il est inutile d'ajouter du nitre lorsque les essais ont seulement pour but la détermination du plomb.

Le mélange est introduit dans un creuset de fer, préalablement porté au rouge, et chauffé dans un feu de coke, ou bien dans un creuset de terre contenant une lame de fer recourbée, et chauffé de même au rouge. On tient les matières en pleine fusion pendant un quart d'heure ou vingt minutes; on coule dans une lingotière de fer.

Sulfate de plomb. — Le sulfate artificiel ne contient pas d'argent; l'essai doit être fait sans addition de nitre; il réussit mieux au creuset de fer qu'au creuset de terre; mais le creuset métallique étant corrodé très-rapidement, on préfère généralement employer un creuset de terre avec une lame de fer très-large ou même avec deux lames de fer.

On obtient assez facilement 57 pour 100 de plomb au creuset de fer et 56 pour 100 au creuset de terre, en essayant un sulfate à peu près pur, contenant 60 pour 100 de plomb.

Les minerais contenant du sulfate de plomb sont ordinairement peu argentifères, et doivent être essayés seulement pour plomb. Quelquefois cependant il est nécessaire de déterminer leur teneur en argent et celle du plomb d'œuvre qu'ils produisent au traitement métallurgique.

On peut procéder de deux manières différentes :

1° On cherche à obtenir par un seul essai le rendement en plomb et en argent;

2° On fait deux essais distincts, l'un pour plomb, l'autre pour argent.

1° *Essai unique.* — On conduit l'essai comme nous l'avons déjà indiqué, mais en ajoutant au flux 10 pour 100 de nitre en grains assez gros. La scorie ne retient plus de sulfures, mais elle contient un peu d'oxyde de plomb; le culot renferme à peu près tout l'argent du minerai.

Le rendement en plomb, calculé d'après le poids du culot, est trop faible; la teneur du minerai en argent est évaluée avec une

Digitized by Google

approximation suffisante ; on arrive, au contraire, à une teneur trop élevée pour le plomb d'œuvre.

2° *Double essai.* — On traite d'abord le minerai comme le sulfate artificiel ; le poids du culot obtenu permet de calculer avec une assez grande approximation le rendement en plomb. On ne passe pas le plomb à la coupelle, car il ne contient pas la totalité de l'argent du minerai.

Dans un second essai, on ne cherche à obtenir approximativement que l'argent. On fond au creuset de terre 25 grammes de minerai mélangé avec 20 grammes de carbonate de soude et 20 grammes de borax. Lorsque les matières sont bien fondues, on ajoute en deux fois 25 grammes de litharge mélangée intimement avec 0gr,75 de charbon pulvérisé. Le plomb, qui est produit par l'action du charbon sur la litharge, traverse en gouttelettes les matières fondues et entraîne à peu près tout l'argent. Dès que la fusion est devenue de nouveau tranquille, on coule dans la lingotière.

On coupelle le culot. On rapporte ensuite le poids de l'argent au minerai, et au plomb obtenu dans le premier essai.

Minerais grillés. — On réussit ordinairement l'essai des minerais grillés en les fondant sans addition de nitre : quelquefois même il faut ajouter un peu de charbon au flux employé. Ces minerais contiennent fréquemment une assez forte proportion d'oxyde de fer, et l'action réductrice du tartre est insuffisante pour amener la totalité du plomb à l'état métallique ; la scorie retient de l'oxyde de plomb, tandis que le culot contient à peu près la totalité de l'argent.

On reconnaît aisément, à l'aspect des minerais grillés, s'il est nécessaire d'ajouter du charbon au flux, mais il est beaucoup plus difficile d'estimer dans quelle proportion le charbon doit être ajouté ; une longue pratique des essais peut seule faire apprécier cette proportion.

L'addition du charbon est moins utile lorsqu'on opère dans un creuset de fer ; la surface de contact du métal avec les matières en fusion étant très-grande, on parvient toujours à précipiter la majeure partie du plomb qui se trouve à l'état d'oxyde dans les matières en fusion.

Au creuset de terre, il faut ajouter un peu de charbon au flux,

Digitized by Google

et on est exposé à produire une scorie contenant des sulfures et retenant, par suite, une fraction plus ou moins appréciable de l'argent.

La détermination suffisamment approximative du plomb et de l'argent présente toujours une grande importance ; il faut donc employer le creuset de fer lorsqu'on veut se borner à un seul essai, ou bien essayer d'abord le minerai pour plomb, en ajoutant au flux un faible excès de charbon, et faire ensuite un essai spécial pour argent.

Ce double essai est rarement possible dans les usines, en raison du grand nombre d'échantillons qu'il faut essayer dans un temps très-court ; le creuset de fer est presque toujours employé.

D'un minerai grillé contenant 50 pour 100 de plomb, on retire bien rarement plus de 43 pour 100 au creuset de fer et 41 pour 100 au creuset de terre, sans addition de charbon au flux ; en ajoutant du charbon, et en opérant au creuset de terre, on peut obtenir jusqu'à 45 pour 100.

Mattes grillées. — Les mattes grillées contiennent ordinairement plus d'oxyde de fer que les minerais ; on doit ajouter un peu de charbon au flux, alors même que l'essai est fait au creuset de fer.

Ainsi que nous venons de le dire pour les minerais grillés, on est difficilement certain d'obtenir la totalité de l'argent dans le culot de plomb, parce que les scories retiennent presque toujours des sulfures ; on est exposé à évaluer trop bas la teneur des mattes et celle du plomb. De plus, les mattes contiennent ordinairement du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine ; le culot de plomb est souvent assez impur ; il renferme du cuivre, de l'antimoine et du fer, quelquefois même de l'arsenic. La présence de ces corps étrangers tend à compenser en partie les pertes de plomb qui sont faites dans l'essai, et à faire évaluer encore plus bas la teneur en argent du plomb d'œuvre.

Les nombres obtenus dans les essais des mattes grillées sont plus ou moins approximatifs, suivant l'habileté de l'opérateur ; mais en général ils ne peuvent donner que des indications un peu incertaines, insuffisantes dans la plupart des cas pour servir de contrôle aux opérations métallurgiques. On ne peut obtenir des résultats à peu près exacts que pour l'argent, en appliquant

Digitized by Google

aux mattes grillées les procédés que nous décrirons dans le chapitre XXI ; ces résultats permettent d'évaluer la teneur en argent des mattes, mais non celle du plomb d'œuvre.

Antimoniate de plomb. — Les essais des minerais qui contiennent de l'acide antimonique et de l'oxyde de plomb, présentent des difficultés plus grandes que celles que nous avons signalées pour les galènes antimoniales. On n'obtient jamais du plomb exempt d'antimoine, et les pertes par volatilisation sont considérables. On doit se borner à faire l'essai pour argent ; on détermine par l'analyse les proportions de l'oxyde de plomb et de l'acide antimonique.

Phosphates et arséniates. — On fond ordinairement ces minerais avec 5 parties de flux, sans addition de nitre ou de charbon, au creuset de fer ; les résultats des essais sont comparables, pour l'approximation, à ceux qu'on obtient en essayant le sulfate de plomb. Au creuset de terre, on obtient toujours des rendements trop faibles.

Les phosphates et les arséniates renferment presque toujours du chlorure de plomb ; la présence de ce composé n'augmente pas sensiblement la perte de plomb, lorsqu'on emploie la proportion de flux que nous venons d'indiquer. La perte serait au contraire notable, l'oxyde de plomb, combiné avec les acides arsénique et phosphorique, ne serait pas entièrement réduit, si on employait une proportion moins forte du flux.

Digitized by Google

CHAPITRE XXI.

ARGENT. $Ag = 1349,66$.

L'argent est blanc, susceptible de prendre un très-beau poli ; il est très-ductile et malléable ; sa ténacité est très-grande : sa densité est de 10,474 ; elle augmente par l'écrouissage jusqu'à 10,542.

L'argent est fusible au rouge ; lorsqu'on emploie les creusets de ce métal pour attaquer des silicates ou d'autres minéraux par les alcalis caustiques, on doit apporter l'attention la plus grande à ne pas dépasser le rouge orangé ; au contact d'un charbon en ignition les creusets d'argent fondent avec beaucoup de rapidité.

L'argent est un peu volatil au rouge vif, principalement dans un courant de gaz ; chauffé très-fortement dans un creuset fermé, il ne perd qu'une fraction extrêmement faible de son poids. Lorsqu'on fait chauffer très-fortement l'argent combiné avec des métaux plus volatils, par exemple, avec le zinc, l'antimoine, le plomb, le bismuth, les vapeurs métalliques entraînent une proportion très-notable de l'argent.

Fondu au contact de l'air, l'argent absorbe l'oxygène ; le gaz se dégage avec plus ou moins de rapidité pendant le refroidissement du métal. Le dégagement de l'oxygène au moment de la solidification, contribue beaucoup au *rochage* des boutons obtenus dans les essais, des gâteaux d'argent brut et des lingots d'argent raffiné qui sont produits dans les usines.

Le rochage est produit, d'une part par la contraction des parties voisines de la surface, et par la pression qui en résulte sur les parties intérieures encore en fusion, d'autre part par le dégagement de l'oxygène dissous dans le métal fondu. On n'évite jamais le rochage dans la coulée des lingots d'argent raffiné : l'aspect de la face supérieure des lingots permet de reconnaître, jusqu'à un certain point, la pureté de l'argent. Lorsque tous les corps étrangers

Digitized by Google

ont été séparés par le raffinage, la surface du lingot est d'un blanc mat parfaitement régulier.

L'argent pur, chauffé au contact de l'air, ne s'oxyde pas : au contraire, lorsque les alliages de l'argent avec le cuivre, le plomb, le bismuth, etc., sont chauffés au contact de l'air, les oxydes de cuivre, de plomb, etc., qui se produisent, déterminent l'oxydation partielle de l'argent. Les alcalis, les carbonates alcalins, et plusieurs oxydes métalliques, facilitent l'oxydation de l'argent au contact de l'air, principalement lorsque le métal n'est pas rigoureusement pur, par exemple lorsqu'il contient une petite proportion de cuivre.

A la température ordinaire l'argent ne se ternit pas au contact de l'air sec ou humide ; mais il noircit promptement lorsque l'air contient de l'hydrogène sulfuré.

Les acides non oxydants un peu étendus sont sans action sur l'argent. L'acide chlorhydrique très-concentré en dissout une petite quantité lorsqu'on le fait agir, à l'aide de la chaleur, sur le métal très-divisé. L'acide sulfurique concentré dissout l'argent avec dégagement d'acide sulfureux : l'action est rapide lorsqu'on fait chauffer à 100 degrés.

L'acide azotique, même très-étendu, dissout promptement l'argent ; l'eau régale attaque le métal avec une grande énergie ; il le fait passer à l'état de chlorure.

L'argent est dissous partiellement ou en totalité, rapidement ou lentement, suivant qu'il est plus ou moins divisé, par un grand nombre de dissolutions salines, par les chlorures alcalins, par la plupart des chlorures métalliques, notamment par le chlorure de fer, par le chlorure de cuivre, par le sulfate de peroxyde de fer, par le sulfate de cuivre, etc.

Il est attaqué presque immédiatement par les dissolutions d'hydrogène sulfuré, de sulfhydrate d'ammoniaque, et par les liqueurs qui contiennent des sulfures alcalins.

L'argent ne forme avec l'oxygène qu'un seul oxyde : ce composé est une base très-puissante. Il est instable lorsqu'il est isolé, et se décompose au rouge : il acquiert une grande stabilité par ses combinaisons avec les acides et avec plusieurs oxydes. Argent et oxygène.

On ne connaît qu'un seul sulfure d'argent; sa composition est représentée par la formule AgS. Le sulfure naturel est d'un gris un peu foncé : son éclat est faiblement métallique ; il est très- Argent et soufre.

Digitized by Google

tendre, et il se laisse couper au couteau. Il est indécomposable par la chaleur ; il fond au rouge, et cristallise par refroidissement lent. Il ne se combine pas par voie humide avec les sulfures alcalins ; par voie sèche il entre facilement en combinaison avec plusieurs sulfures métalliques.

Chauffé au rouge sombre au contact de l'air, le sulfure d'argent se transforme en grande partie en sulfate ; une faible portion du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux. On obtient aisément la transformation totale du sulfure d'argent en sulfate, en soumettant au grillage le sulfure intimement mélangé avec de la pyrite de fer, et en ne dépassant pas le rouge sombre.

Au rouge vif il ne se forme que très-peu de sulfate d'argent ; presque tout le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, et l'argent est amené à l'état métallique.

L'hydrogène réduit assez facilement le sulfure d'argent à l'aide de la chaleur.

Les acides non oxydants étendus d'eau sont sans action sur le sulfure ; l'acide chlorhydrique concentré l'attaque lentement, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'acide azotique étendu dissout promptement l'argent, en séparant le soufre : lorsqu'on fait agir l'acide concentré, préalablement chauffé, l'action est très-vive, et la majeure partie du soufre passe à l'état d'acide sulfurique. L'eau régale attaque le sulfure d'argent avec beaucoup d'énergie, et fait passer le métal à l'état de chlorure.

Le perchlorure de fer, le chlorure de cuivre, les sulfates correspondants de fer et de cuivre, attaquent lentement le sulfure d'argent très-divisé, en séparant le soufre : l'argent passe à l'état de chlorure ou de sulfate. Les actions des sels de peroxyde de fer et d'oxyde de cuivre, sont beaucoup plus énergiques en présence d'une dissolution de chlorure de sodium.

Par voie humide on obtient le sulfure d'argent, en faisant agir l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque sur les dissolutions ammoniacales, neutres ou acides. Le sulfure est noir, peu gélatineux, insoluble dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et dans le sulfhydrate. Ses propriétés sont identiques avec celles du sulfure naturel ; il est seulement attaqué avec plus de facilité par les acides et par les diverses dissolutions salines.

Digitized by Google

Le sulfure d'argent contient :

Argent	87,05
Soufre	12,95
	100,00

On connaît deux séléniures d'argent : leurs compositions sont représentées par les formules $AgSe$, $AgSe^2$. Tous les deux sont inattaquables par les acides non oxydants étendus d'eau, et dissous rapidement par l'acide azotique concentré. Argent et sélénium

Protoséléniure. — Le protoséléniure est d'un gris clair ; il est mou et ductile ; il est fusible au rouge, sans décomposition. Lorsqu'on le soumet à un grillage prolongé au rouge sombre, il se transforme en partie en séléniate d'argent, qui reste mêlé avec de l'argent métallique ; une partie du sélénium se volatilise à l'état d'acide sélénieux. Il est incomplétement décomposé, par voie sèche, par les alcalis et par les carbonates alcalins ; une partie de l'argent se sépare à l'état métallique, une autre partie reste dans la scorie à l'état de séléniure double.

Biséléniure. — Le biséléniure est d'un gris plus foncé, moins ductile, plus fusible que le protoséléniure ; il est également indécomposable par la chaleur ; par voie sèche, les alcalis et les carbonates alcalins n'en séparent à l'état métallique qu'une faible proportion de l'argent.

L'argent ne forme qu'un seul chlorure, $AgCl$. Il existe dans la nature ; on le prépare très-fréquemment par voie humide. Nous parlerons seulement du chlorure artificiel. Argent et chlore.

Au moment où il vient d'être précipité, il est très-lourd et en même temps très-divisé ; il reste longtemps en suspension dans les liqueurs. Il se rassemble rapidement lorsqu'on agite vivement pendant quelques minutes, ou bien lorsqu'on fait chauffer à l'ébullition. Il est alors en *grumeaux* blancs très-spongieux, et par conséquent très-difficiles à laver. Il est impossible de recevoir la totalité du chlorure d'argent sur un filtre, tant qu'il est partiellement en suspension ; il passe en partie à travers les pores du papier. Au contraire, le chlorure qui a été rassemblé par la chaleur ou par l'agitation, peut être facilement reçu sur un filtre ; les liqueurs passent parfaitement claires.

Le chlorure d'argent change de teinte à la lumière, très-len-

Digitized by Google

tement à la lumière diffuse, très-rapidement à la lumière solaire. Dans tous les cas le changement de couleur a lieu plus promptement, lorsque le chlorure est sur un filtre, que dans le cas où il est au fond d'une liqueur faiblement acidulée.

Lorsque le chlorure est tout à fait pur, il devient d'abord rosé, ensuite violet, presque noir, et d'un brun verdâtre. Lorsqu'il est mélangé avec une faible proportion de bromure d'argent, il ne devient pas rose et violet, mais bien gris et ensuite noir. L'iodure d'argent ne paraît pas avoir, sur le changement de couleur, la même influence que le bromure.

Les modifications chimiques, qui correspondent à la coloration plus ou moins foncée que le chlorure d'argent prend sous l'influence de la lumière, ne sont pas encore nettement expliquées. Il n'y a pas perte appréciable de poids du chlorure lorsqu'il est devenu rose, violet, ou même presque noir. Le chlorure devenu d'un vert olivâtre contient une certaine proportion d'argent métallique.

Il est toujours très-facile de rendre au chlorure d'argent, altéré par la lumière, sa coloration blanche, et toutes ses propriétés chimiques, en le laissant pendant une heure ou deux en contact avec de l'eau de chlore, ou avec de l'eau régale très-étendue.

Le chlorure d'argent est fusible à une température peu élevée, vers 260 degrés, en un liquide très-fluide et presque incolore ; il se prend par refroidissement en une masse demi-transparente, dont la couleur et l'éclat sont analogues à ceux de la corne.

Le chlorure en fusion attaque les creusets de terre et traverse les coupelles avec autant de facilité que la litharge.

Il donne des vapeurs très-sensibles vers 300 degrés ; les vapeurs sont plus intenses à mesure qu'on chauffe plus fortement ; il est cependant impossible de distiller le chlorure d'argent.

Chauffé jusqu'au rouge sombre dans un courant de vapeur d'eau, le chlorure est partiellement décomposé ; la vapeur entraîne une assez forte proportion (plus de 30 pour 100) du chlorure non décomposé. Lorsqu'on fait l'expérience en plaçant le chlorure dans une nacelle, dans un tube de porcelaine, on trouve dans la nacelle, et sur les parois du tube à proximité de la nacelle, des grenailles d'argent. Cette dissémination du métal démontre la vivacité de la réaction.

En répétant la même expérience sur du chlorure d'argent in-

Digitized by Google

timement mélangé avec de la pyrite de fer, on obtient dans la nacelle la totalité de l'argent métallique mélangé avec du fer oxydulé ; il n'y a pas volatilisation de chlorure d'argent.

Le chlorure est tout à fait insoluble dans l'eau, dans l'acide azotique très-étendu; il est moins nettement insoluble dans l'acide chlorhydrique faible.

L'acide azotique concentré en dissout une proportion très-notable, principalement à l'aide de la chaleur; en étendant d'eau la dissolution du chlorure dans l'acide concentré, on détermine la précipitation complète du chlorure qui était dissous.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant dissout une proportion encore plus forte de chlorure d'argent; la dissolution laisse déposer des cristaux très-nets de chlorure d'argent, par refroidissement lent; mais il faut l'étendre d'une énorme proportion d'eau pour obtenir la précipitation totale du chlorure.

L'acide sulfurique étendu est sans action sur le chlorure d'argent; le même acide concentré décompose très-lentement le chlorure à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation de sulfate d'argent; l'action est difficilement complète.

Le chlorure d'argent est très-soluble dans l'ammoniaque, tant qu'il n'a pas été altéré par la lumière ; la dissolution est incolore ; exposée à une douce chaleur, elle laisse déposer le chlorure d'argent sous forme de petits cristaux. En saturant l'ammoniaque par l'acide azotique, on détermine la précipitation totale du chlorure d'argent. Lorsqu'on fait chauffer à 100 degrés la dissolution ammoniacale, elle laisse déposer de l'*argent fulminant*.

Le chlorure d'argent se dissout avec facilité dans les dissolutions un peu concentrées des chlorures alcalins, du chlorhydrate d'ammoniaque et d'un grand nombre de chlorures métalliques ; il se dissout en proportion faible, mais appréciable, dans les mêmes dissolutions étendues. Il est entièrement et facilement soluble dans l'hyposulfite de soude, dans le cyanure de potassium et dans un certain nombre de dissolutions salines ; il ne se dissout pas dans les dissolutions étendues des alcalis caustiques et des carbonates alcalins.

Le chlorure d'argent est très-lentement décomposé par les carbonates alcalins en dissolutions concentrées, à la température de l'ébullition.

Digitized by Google

Plusieurs métaux précipitent l'argent des dissolutions qui contiennent le chlorure d'argent; l'action est plus ou moins rapide, suivant la nature du métal et des sels contenus dans les liqueurs; la précipitation de l'argent est plus facilement complète lorsqu'on fait chauffer à 100 degrés.

Mis en contact avec l'hydrogène sulfuré dissous dans l'eau, avec le sulfhydrate d'ammoniaque, ou avec des dissolutions de sulfures alcalins, le chlorure d'argent noircit et se transforme partiellement en sulfure. Ces réactifs précipitent la totalité de l'argent à l'état de sulfure, lorsqu'on les fait agir sur les dissolutions du chlorure d'argent dans l'ammoniaque, dans les chlorures alcalins, etc.

Par voie sèche, le chlorure d'argent est complétement décomposé par les alcalis caustiques et par les carbonates alcalins ; tout l'argent se sépare à l'état métallique. Au contraire, il forme des composés très-fusibles avec le sulfure d'argent, avec le sulfure de plomb, peut-être même avec d'autres sulfures. Ces composés, fondus avec de la litharge en excès suffisant, donnent de l'acide sulfureux et du plomb métallique ; le culot de plomb contient à peu près la totalité de l'argent.

Presque tous les métaux qui décomposent le chlorure d'argent par voie humide, le réduisent également par la voie sèche.

Le chlorure d'argent contient :

Argent	75,27
Chlore	24,73
	100,00

Argent et brome.

Le bromure d'argent, $AgBr$, a la plus grande analogie avec le chlorure. Au moment où il vient d'être précipité, il est d'un blanc très-légèrement jaunâtre ; à la lumière solaire il devient promptement d'abord gris, et ensuite noir ; à la lumière diffuse, il prend assez lentement une teinte grise. Il est fusible et un peu volatil ; insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique très-étendu ; il se dissout aisément dans l'ammoniaque, dans les dissolutions des chlorures et des bromures alcalins, dans les hyposulfites. Il est complétement décomposé par le chlore, par voie humide comme par voie sèche.

Digitized by Google

Le bromure d'argent contient :

Argent	57,45
Brome	42,55
	100,00

L'iodure d'argent, *AgIo*, a également beaucoup d'analogie avec le chlorure ; récemment précipité, il est d'un blanc jaunâtre ; il se rassemble rapidement, par l'agitation ou par la chaleur, en grumeaux spongieux. Il est fusible à une température élevée, peu volatil, indécomposable par la chaleur[1]. Il est insoluble dans l'eau, dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique très-étendus. Il est lentement décomposé par les mêmes acides concentrés. Il se dissout en proportion extrêmement faible dans l'ammoniaque, et devient blanc au contact de ce réactif. Il est aisément soluble dans les dissolutions concentrées des iodures, des chlorures et des bromures alcalins, dans les hyposulfites. Il est faiblement décomposé par le chlore et par le brome. Argent et iode.

L'iodure d'argent contient :

Argent	45,97
Iode	54,03
	100,00

On a préparé plusieurs arséniures d'argent : le plus stable est celui qui renferme environ 15 pour 100 d'arsenic. Il est d'un gris foncé ; il prend par le frottement une couleur presque blanche et un bel éclat métallique. Il est indécomposable par la chaleur et fusible au rouge ; il cristallise par refroidissement lent. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique et par les acides non oxydants ; il est attaqué rapidement par l'acide azotique et par l'eau régale. Argent et arsenic.

L'argent se combine avec presque tous les métaux : ceux pour lesquels il a le moins d'affinité sont le nickel, le cobalt et le fer. Alliages.

Il est inutile de rappeler ici les propriétés des principaux alliages, elles sont exposées avec détails dans tous les traités de chimie.

[1] Le bromure et l'iodure d'argent, traités par la vapeur d'eau, avec ou sans addition de pyrite de fer, se comportent comme le chlorure. Ils sont complétement décomposés par voie sèche par les alcalis, par les carbonates alcalins, par un grand nombre de métaux. Le fer, le zinc et plusieurs autres métaux les réduisent rapidement par voie humide.

Digitized by Google

§ 1. — Oxyde d'argent. AgO.

On obtient ordinairement l'oxyde d'argent en décomposant l'azotate d'argent, en dissolution étendue, par la potasse ou par la soude : on évite tout excès de réactif et on lave le précipité à plusieurs reprises par décantations. Il ne faut pas perdre les liqueurs provenant du lavage, car elles contiennent une quantité très-notable d'argent.

L'oxyde ainsi préparé, lavé très-longtemps à froid, et desséché sous la cloche de la machine pneumatique, est d'un brun clair ; il contient une faible proportion d'eau, qu'on peut lui enlever par calcination au-dessous du rouge naissant. L'oxyde calciné est d'un brun foncé.

Le changement de couleur de l'oxyde, la perte d'eau par calcination, font admettre l'existence d'un hydrate ; mais sa composition n'a pas été déterminée avec certitude. Nous parlerons seulement de l'oxyde anhydre.

Il est décomposé par la chaleur au rouge ; il est très-notablement soluble dans l'eau ; sa dissolution a la réaction alcaline ; il se combine avec tous les acides, et se comporte avec eux comme une base très-énergique. Il est réduit avec facilité par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, par le charbon, et en général par tous les corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène.

Il forme des silicates très-fusibles, dans lesquels l'oxyde d'argent est très-difficilement décomposable par la chaleur. Il se dissout avec facilité dans l'ammoniaque, dans le carbonate d'ammoniaque, dans le bitartrate de potasse ; il est presque insoluble dans les dissolutions de potasse et de soude, et ne paraît pas avoir de tendance à se combiner, au moins par voie humide, avec les alcalis. Par voie sèche, il forme des composés fusibles, stables à une température très-élevée, avec les oxydes de plomb, de cuivre, de manganèse et de plusieurs autres métaux.

L'oxyde d'argent contient :

Argent	93,10
Oxygène	6,90
	100,00

Digitized by Google

SELS D'ARGENT.

L'oxyde d'argent forme des sels neutres au papier réactif avec l'acide sulfurique, avec l'acide azotique, etc. Il se combine avec l'acide carbonique; le précipité blanc, qu'on obtient en versant une dissolution de carbonate alcalin dans l'azotate d'argent, est du carbonate neutre.

Plusieurs sels d'argent sont solubles dans l'eau : les dissolutions ne s'altèrent pas sensiblement à la lumière diffuse. On doit éviter de les exposer à la lumière du soleil. Les sels insolubles noircissent avec plus ou moins de rapidité, soit à la lumière diffuse, soit à la lumière solaire; le changement de couleur est toujours plus prompt pour les sels imprégnés d'eau. On conserve en général dans des flacons en verre bleu les sels cristallisés ou pulvérulents.

Les sels insolubles dans l'eau se dissolvent presque tous dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque; ils se précipitent sans altération lorsqu'on sature l'ammoniaque par l'acide azotique.

L'oxyde d'argent forme des sels doubles avec les sels ammoniacaux : ces composés sont presque tous solubles dans l'eau, dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque.

Azotate d'argent. — L'azotate neutre est fusible sans décomposition; il résiste assez bien au degré de chaleur auquel l'azotate de cuivre est entièrement décomposé.

Il est soluble dans l'eau et même dans l'alcool. La dissolution dans l'eau, concentrée à la température de l'ébullition, laisse déposer par refroidissement des cristaux assez nets, des lamelles transparentes et nacrées.

Fondu ou cristallisé, il corrode promptement les matières organiques et les recouvre d'une pellicule noire d'argent métallique très-divisé. Mélangé avec le charbon, avec le soufre, avec le phosphore, il détone avec plus ou moins de force par la chaleur ou par le choc.

Sulfate. — Le sulfate neutre d'argent n'est complétement décomposé qu'au rouge vif, mais il perd une partie de son acide à une température peu supérieure au rouge sombre.

Il est plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide; une dissolution concentrée à 100 degrés laisse déposer, par re-

Digitized by Google

froidissement, de petits cristaux prismatiques très-brillants. Il faut 88 parties d'eau froide pour dissoudre 1 partie de sulfate; la dissolution se fait avec une grande lenteur lorsque le sel a été chauffé au rouge sombre.

Le sulfate d'argent est plus soluble dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique que dans l'eau pure; il se dissout en forte proportion dans l'acide sulfurique un peu concentré, dans l'acide azotique, et généralement dans tous les acides qui ne forment pas de composés insolubles avec l'oxyde d'argent.

Le sulfate double ammoniacal est beaucoup plus soluble que le sulfate simple.

Oxalate. — L'oxalate est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide azotique; il n'est pas nettement insoluble dans l'acide acétique. Il se dissout aisément dans l'ammoniaque et dans l'oxalate d'ammoniaque. Il est facilement décomposé par la chaleur, et laisse comme résidu fixe l'argent métallique.

Phosphates. — On produit par doubles décompositions deux phosphates d'argent : l'un contient 3 équivalents d'oxyde d'argent, il est d'un jaune clair, gélatineux, difficile à laver; l'autre renferme seulement 2 équivalents d'oxyde d'argent, il est blanc, et aussi nettement insoluble dans l'eau que le phosphate jaune. Tous les deux se dissolvent dans l'acide azotique et beaucoup moins facilement dans l'acide acétique. Ils sont très-solubles dans l'ammoniaque; lorsqu'on sature l'ammoniaque par l'acide azotique très-étendu, on obtient des précipités qui ont la même composition que les phosphates dissous dans l'ammoniaque.

Les phosphates sont fusibles au rouge sombre et ne sont décomposés par la chaleur qu'au rouge vif; la décomposition est incomplète : une partie seulement de l'argent est amenée à l'état métallique.

Arséniate. — L'arséniate préparé par double décomposition contient 3 équivalents d'oxyde d'argent pour 1 équivalent d'acide. Il est brun, gélatineux, difficile à laver.

Il est complétement décomposé au rouge vif; l'argent métallique, résidu de la calcination, contient une proportion très-notable d'arsenic. Il est insoluble dans l'eau; il se dissout aisément dans l'acide azotique un peu concentré et dans l'ammoniaque; il est presque insoluble dans l'acide acétique.

Digitized by Google

Caractères généraux. — Nous prendrons comme exemple la dissolution d'azotate d'argent, neutre ou faiblement acide ; c'est elle qui est le plus ordinairement obtenue dans les opérations analytiques..

Les dissolutions de potasse et de soude produisent des précipités bruns d'oxyde d'argent hydraté, insoluble dans un excès des réactifs, assez difficile à laver, mais ne retenant pas d'alcali en combinaison après des lavages suffisamment prolongés.

L'ammoniaque produit d'abord un précipité brun, mais il disparaît rapidement dans un excès de réactif. La dissolution ammoniacale est très-stable à la température ordinaire ; elle ne se trouble pas quand on ajoute un excès de potasse ou de soude ; lorsqu'on la fait chauffer à l'ébullition, après addition d'alcali, on obtient un précipité pulvérulent, détonant par la chaleur et par le choc, d'*argent fulminant*.

Le même composé se forme, mais bien plus lentement, lorsqu'on fait chauffer la dissolution ammoniacale sans lui ajouter de la potasse ou de la soude.

Les carbonates alcalins produisent des précipités blancs de carbonate d'argent, nettement insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans un excès des réactifs. Le carbonate est peu gélatineux ; on parvient aisément à le laver.

Le carbonate d'ammoniaque donne un précipité blanc qui se dissout avec facilité dans un excès de réactif. La dissolution n'est pas troublée, à froid, par les alcalis caustiques ; à l'aide de la chaleur, la potasse et la soude en précipitent l'argent, soit à l'état d'oxyde, soit à l'état fulminant, suivant la température à laquelle on opère.

Le cyanure de potassium, versé peu à peu dans la dissolution neutre d'azotate d'argent, produit un précipité blanc de cyanure d'argent, entièrement soluble dans un excès du cyanure alcalin ; en acidulant faiblement la liqueur par l'acide azotique, on fait reparaître le précipité blanc de cyanure d'argent.

L'acide oxalique, agissant sur une dissolution neutre, donne un précipité blanc d'oxalate d'argent, difficilement soluble dans l'acide azotique étendu, soluble avec facilité dans l'ammoniaque.

Le phosphate ordinaire de soude produit un précipité jaune de phosphate tribasique ; le précipité se dissout rapidement dans l'acide azotique étendu et dans l'ammoniaque ; en saturant l'am-

Digitized by Google

moniaque par l'acide azotique, on obtient de nouveau un précipité jaune de phosphate.

L'arséniate de soude produit un précipité brun, également soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique : ce précipité est de l'arséniate tribasique.

Le prussiate jaune donne un précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique faible ; la réaction manque de netteté, lorsqu'on opère dans une liqueur fortement acide.

Le prussiate rouge, agissant sur une dissolution faiblement acide, produit un précipité gélatineux, d'un brun rougeâtre, analogue, pour sa couleur et pour son aspect, au peroxyde de fer hydraté précipité par l'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré, agissant en grand excès sur la dissolution neutre, et même sur une liqueur contenant de l'acide azotique libre, précipite complétement l'argent à l'état de sulfure. Le précipité doit être lavé avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'on lui ait enlevé la totalité de l'acide azotique dont il est imprégné : on peut ensuite continuer les lavages avec de l'eau pure. Le sulfure bien lavé ne s'altère pas au contact de l'air.

Dans les dissolutions qui ne contiennent pas d'acide azotique, dans les liqueurs ammoniacales, l'hydrogène sulfuré précipite complétement l'argent à l'état de sulfure : le précipité peut être lavé avec de l'eau pure : il est peu utile d'employer de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, dans une liqueur neutre ou ammoniacale, précipite l'argent à l'état de sulfure noir, insoluble dans un excès de sulfhydrate. Le précipité se rassemble avec assez de promptitude : on peut le laver par décantation : il ne s'altère pas au contact de l'air, alors même qu'il est imprégné d'ammoniaque.

Les sulfates alcalins, en dissolutions concentrées, agissant sur la dissolution neutre et concentrée d'azotate d'argent, produisent des précipités blancs de sulfate d'argent. Ce composé étant seulement peu soluble dans l'eau, le précipité se dissout progressivement lorsqu'on cherche à le laver : il ne se forme pas de précipité lorsqu'on opère avec des liqueurs étendues, et surtout avec des liqueurs acides.

Tous les sulfates solubles, dont les bases n'ont pas d'affinité pour l'oxygène, se comportent comme les sulfates alcalins. Le

Digitized by Google

sulfate de protoxyde de fer, en dissolution très-concentrée, produit un précipité de nature variable ; on obtient un mélange de sulfate d'argent et d'argent métallique lorsque le sulfate de fer n'est pas employé en trop forte proportion : il ne se dépose que de l'argent métallique quand le réactif est en excès considérable, et quand on le fait agir à la température de 50 à 60 degrés.

Il est très-difficile d'amener tout l'argent à l'état métallique par l'action du sulfate de protoxyde de fer.

L'acide chlorhydrique étendu produit un précipité blanc de chlorure d'argent, se rassemblant en grumeaux par l'agitation, devenant d'un rose plus ou moins violacé à la lumière diffuse, lorsqu'il a été reçu sur un filtre.

La précipitation de l'argent est complète lorsqu'on opère sur une liqueur étendue, peu acide, et en même temps lorsqu'on évite d'employer un excès d'acide chlorhydrique. Le précipité se dissout dans l'ammoniaque ; il reparaît lorsqu'on sature l'ammoniaque par l'acide azotique.

Les chlorures alcalins, et en général tous les chlorures solubles, produisent également un précipité blanc de chlorure d'argent. Pour obtenir la précipitation totale de l'argent, il est nécessaire d'opérer avec des dissolutions étendues, en présence d'une faible proportion d'acide azotique libre, et d'éviter tout excès de chlorure alcalin ou de chlorure métallique.

Le précipité de chlorure d'argent se dissout ordinairement avec facilité quand on ajoute un excès de chlorure soluble : le précipité ne se reproduit pas quand on verse de l'acide azotique étendu dans la dissolution.

Le protochlorure d'étain dissous dans l'acide chlorhydrique se comporte d'abord comme les autres chlorures, et produit un précipité blanc de chlorure d'argent; mais lorsqu'il est employé en excès convenable, et lorsqu'on fait chauffer vers 60 degrés, il agit comme réductif; en très-peu de temps, le précipité produit est amené à ne contenir que de l'argent métallique.

La réduction du chlorure d'argent par le protochlorure d'étain n'a pas lieu, lorsque la dissolution d'azotate d'argent contient une proportion un peu forte d'acide azotique.

Les bromures solubles se comportent comme les chlorures : ils produisent des précipités blancs de bromure d'argent, se rassemblant par l'agitation, devenant gris lorsqu'il est exposé à la

Digitized by Google

lumière diffuse après avoir été reçu sur un filtre, soluble dans l'ammoniaque et dans les dissolutions des bromures.

L'iodure de potassium produit un précipité d'un blanc jaunâtre, d'iodure d'argent, insoluble dans l'ammoniaque, et devenant blanc au contact de ce réactif, soluble dans une dissolution un peu concentrée d'iodure alcalin, et dans l'hyposulfite de soude. Le précipité d'iodure d'argent, reçu sur un filtre, exposé à la lumière diffuse, devient d'un gris de plus en plus foncé.

Le zinc, le cuivre et plusieurs autres métaux précipitent l'argent à l'état métallique. La précipitation est difficilement complète lorsqu'on fait agir les métaux sur une dissolution azotique un peu concentrée, contenant de l'acide azotique libre.

L'action des métaux est plus énergique sur les liqueurs ammoniacales, et même sur les composés insolubles de l'argent, imprégnés d'eau, ou bien d'acide chlorhydrique très-étendu, et de chlorure de sodium.

Matières organiques. — Diverses matières organiques s'opposent à la précipitation totale de l'argent par les alcalis, par les carbonates alcalins, par les phosphates.

Les actions de l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate, de l'acide chlorhydrique, des chlorures, des bromures, et des iodures, ne subissent en général aucune modification en présence des substances organiques.

Chalumeau. — L'oxyde d'argent, les sels et les divers composés formés par ce métal, chauffés avec de la soude, ou avec du carbonate de soude, à la flamme intérieure et sur le charbon, donnent des boutons d'argent métallique, caractérisé par sa couleur, sa malléabilité, sa solubilité dans l'acide azotique étendu.

Avec le borax et avec le sel de phosphore, au bout du fil de platine et à la flamme oxydante, l'oxyde d'argent n'est que partiellement réduit : il en est de même du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent. On obtient des perles laiteuses et opalines, qui contiennent une proportion notable de l'oxyde d'argent.

Avec le sel de phosphore, les perles sont un peu jaunâtres à la lumière du jour, et rougeâtres à la lumière d'une bougie.

A la flamme intérieure, avec le borax comme avec le sel de phosphore, tout l'argent est amené à l'état métallique.

Digitized by Google

§ 2. — Dosage de l'argent.

On a rarement à déterminer l'argent dans les analyses. Dans quelques cas particuliers, par exemple pour déterminer la composition des espèces minérales de l'argent, on doit faire des analyses exactes et doser ce métal ; mais généralement les minerais et les produits d'usines qui sont traités pour argent en renferment une proportion trop faible pour qu'on puisse en faire le dosage : on le détermine par la voie sèche. Pour les monnaies, les bijoux, etc., on fait l'évaluation de l'argent par des liqueurs titrées.

Nous décrirons dans le paragraphe 4 les procédés d'essais pour argent par la voie sèche des diverses matières argentifères ; nous ne nous occuperons maintenant que du dosage, et de l'évaluation par les liqueurs titrées.

Dosage. — Considérons d'abord le cas le plus simple, la détermination de l'argent dans une liqueur azotique ne contenant aucun autre oxyde.

On précipite l'argent à l'état de chlorure ; on pèse le chlorure desséché à 100 degrés, ou bien fondu dans une capsule de porcelaine tarée. On arrive à un dosage très-exact en prenant les précautions convenables.

On verse peu à peu de l'acide chlorhydrique faible dans la dissolution étendue, légèrement acide, qui contient l'azotate d'argent. Après chaque addition d'acide, on agite vivement pendant quelques minutes afin de rassembler en grumeaux la majeure partie du chlorure d'argent : il est indispensable de rendre la liqueur assez claire pour qu'on puisse reconnaître avec certitude si, en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on produit encore un précipité.

En opérant ainsi, on arrive à précipiter la totalité de l'argent à l'état de chlorure, en évitant d'employer un excès d'acide chlorhydrique. On fait chauffer entre 60 et 80 degrés, jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit nettement rassemblé : on laisse refroidir, et on examine attentivement la surface de la liqueur acide.

On voit fréquemment de petites pellicules de chlorure d'argent nager à la surface du liquide ; il faut alors décanter en faisant

Digitized by Google

passer la liqueur sur un filtre pesé d'avance, et laver le filtre à l'eau bouillante dès que la décantation est terminée. On lave le chlorure à deux reprises au moins par décantations avec de l'eau, en faisant chauffer chaque fois jusqu'à l'ébullition et en laissant refroidir avant de décanter. On cherche à enlever au chlorure d'argent les acides dont il est imprégné. Lorsqu'on pense avoir atteint ce résultat, on fait passer le chlorure sur le filtre ; on lave encore pendant quelque temps avec de l'eau bouillante ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse.

Le chlorure d'argent étant fort hygrométrique, on ne doit pas se contenter d'une seule pesée ; il faut faire chauffer le filtre avec le précipité à la température de 100 degrés et peser de nouveau. On continue ainsi jusqu'à ce que deux pesées successives accusent le même poids. En retranchant le poids du filtre, on obtient le poids du chlorure d'argent ; on calcule ensuite la proportion de l'argent.

Le nombre obtenu est ordinairement fort exact ; cependant il est prudent de vérifier l'exactitude des pesées en procédant de la manière suivante :

On sépare le précipité du papier ; on fait de nouveau sécher le filtre à 100 degrés, et on le pèse. On détermine ainsi, par différence, le poids du chlorure d'argent qu'on est parvenu à détacher du papier. On met le chlorure dans une capsule de porcelaine pesée ou tarée avec exactitude ; on fait chauffer lentement jusqu'à fusion ; on pèse après refroidissement.

L'augmentation de poids de la capsule donne le poids du chlorure d'argent fondu, et, par conséquent, débarrassé de l'eau hygrométrique et des traces d'acides libres, que le précipité produit par l'acide chlorhydrique avait pu retenir après les lavages et après la dessiccation à 100 degrés. En tenant compte de la fraction du précipité qui est restée adhérente au filtre, on calcule la proportion de l'argent.

Observations. — Ainsi que nous l'avons dit précédemment, le chlorure d'argent est notablement volatil ; il donne des vapeurs très-appréciables à un degré de chaleur très-peu supérieur à celui auquel il entre en fusion. On doit toujours craindre de perdre un peu de chlorure par volatilisation pendant la fusion dans la capsule de porcelaine ; il en résulte que la pesée du chlorure fondu ne donne pas toujours un résultat plus exact que la pesée du chlorure desséché seulement à 100 degrés.

Digitized by Google

Il faut comparer les nombres obtenus dans les deux pesées, et ne les considérer comme suffisamment exacts que dans le cas où il y a une différence très-faible entre les poids du chlorure desséché à 100 degrés et du chlorure fondu. Le poids du chlorure desséché est probablement un peu trop fort; celui du chlorure fondu est peut-être un peu trop faible. En prenant la moyenne des deux nombres (lorsque la différence est faible), on obtient pour le poids du chlorure d'argent un résultat probablement très-exact.

Le mode de dosage que nous venons de décrire fait porter sur l'évaluation de l'argent les erreurs qui peuvent être commises dans les pesées du filtre seul et du filtre contenant le chlorure d'argent. Il est très-difficile d'amener le filtre au même état de dessiccation pour les deux pesées. L'erreur qui provient de la différence d'état hygrométrique du papier est faible : négligeable lorsque la quantité d'argent à doser est un peu grande, elle a de l'importance lorsqu'il s'agit d'évaluer exactement un poids assez faible d'argent.

On ne peut l'éviter que dans les cas où le chlorure d'argent, précipité par l'acide chlorhydrique, se rassemble nettement, sans qu'aucune pellicule vienne nager à la surface du liquide, après la précipitation et pendant les décantations successives. On peut alors faire passer dans une capsule de porcelaine, exactement tarée ou pesée, la totalité du chlorure d'argent convenablement lavé; on chauffe lentement jusqu'à fusion du chlorure, et on pèse ce composé dans la capsule : le poids obtenu permet de calculer très-exactement l'argent.

Il est malheureusement très-rare qu'on puisse opérer ainsi; on voit presque toujours de faibles pellicules de chlorure d'argent nager à la surface de la liqueur acide et des liqueurs obtenues dans les lavages par décantations.

Dans le but d'éviter l'erreur qui peut résulter des pesées du filtre seul et du filtre avec le précipité, quelques chimistes conseillent d'opérer de la manière suivante :

On lave le chlorure par décantations, en faisant passer toutes les liqueurs décantées sur un filtre; on fait passer le chlorure bien lavé dans une capsule de porcelaine exactement pesée. On fait sécher le filtre et on le brûle à part dans une capsule de porcelaine, en cherchant à ne pas dépasser le degré de chaleur

Digitized by Google

strictement nécessaire à la combustion du papier. On réunit les cendres au chlorure, et on fait chauffer jusqu'à fusion ; on pèse après refroidissement.

En opérant ainsi, on arrive à un nombre un peu trop faible pour le poids du chlorure d'argent ; il y a toujours volatilisation partielle du chlorure pendant la combustion du filtre.

Nous ferons encore observer que dans la précipitation, pendant les lavages et la dessiccation, il est essentiel de préserver le chlorure d'argent de la lumière solaire, et qu'il faut même éviter la lumière diffuse un peu vive.

Il n'y a pas lieu de tenir compte de l'altération du chlorure par la lumière toutes les fois que le précipité a pris seulement une teinte violacée : si, au contraire, le chlorure est devenu d'un brun olivâtre, il est essentiel de lui rendre sa coloration blanche et sa composition normale avant de procéder à la pesée.

On ne peut opérer que sur le chlorure séparé du filtre, ou bien sur le chlorure qui n'a pas encore été filtré. On le met en contact avec de l'eau de chlore ; on expulse le chlore en excès par une douce chaleur lorsque le chlorure est devenu blanc.

Remarque. — Les erreurs qui peuvent être commises dans les pesées du chlorure d'argent sont, en général, moins grandes que celles auxquelles on est exposé dans la détermination de la plupart des métaux ; on dose presque toujours l'argent avec une exactitude suffisante pour qu'on puisse établir la formule minéralogique des espèces minérales de l'argent.

Au contraire, lorsqu'il s'agit de déterminer l'argent dans les monnaies, dans les bijoux, dans l'argent brut ou dans l'argent raffiné, la pesée de l'argent à l'état de chlorure ne donne pas des résultats assez rigoureux : il faut se servir des liqueurs titrées, comme on le fait actuellement dans tous les laboratoires spécialement destinés aux essais des monnaies. Ce mode d'évaluation de l'argent est décrit dans tous les traités de chimie, et nous nous bornerons à un exposé très-succinct.

Évaluation par liqueurs titrées. — On emploie trois liqueurs titrées : l'une, la *dissolution normale*, contient du chlorure de sodium en proportion telle, que 100 centimètres cubes de la dissolution précipitent à l'état de chlorure exactement 1 gramme d'argent dissous dans l'acide azotique ; une seconde liqueur

Digitized by Google

titrée, désignée sous le nom de *dissolution décime*, renferme une proportion de chlorure alcalin telle, que 1 centimètre cube de la dissolution précipite exactement 1 milligramme d'argent; la troisième liqueur titrée, dite *dissolution décime d'argent*, contient 1 milligramme de métal fin par centimètre cube.

Opération. — On dissout dans l'acide azotique 1 gramme de l'argent brut ou raffiné, ou bien le poids p de l'alliage proposé qui doit contenir 1 gramme d'argent si l'alliage est au titre légal. On fait la dissolution dans un flacon d'environ 200 centimètres cubes de capacité; on emploie toujours la même quantité d'acide, 10 centimètres cubes d'acide azotique, à la densité de 1,29. Lorsque les métaux sont dissous, on expulse les vapeurs rutilantes du flacon à l'aide d'un soufflet.

On verse dans le flacon 100 centimètres cubes de la dissolution normale, c'est-à-dire le volume de liqueur qui produirait la précipitation totale de 1 gramme d'argent fin. On bouche le flacon et on agite vivement jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit nettement rassemblé, et la liqueur acide parfaitement limpide. On verse dans cette liqueur 1 centimètre cube de la dissolution décime. Il se produit quelquefois un précipité de chlorure d'argent, et ce précipité démontre que l'alliage est à une teneur plus élevée que le titre légal.

Considérons d'abord ce cas particulier : on agite de nouveau le flacon; lorsque la liqueur est devenue claire, on verse encore 1 centimètre cube de la dissolution décime, et on continue ainsi jusqu'à ce que l'addition de 1 centimètre cube de la dissolution décime ne produise aucun trouble.

Soit m le nombre de centimètres cubes de cette dissolution qui ont produit un précipité; il est impossible de savoir si la totalité ou seulement une partie du chlorure de sodium contenu dans le m^{me} centimètre cube a été utilisée pour compléter la précipitation de l'argent à l'état de chlorure. Dans le doute, on admet que la moitié seulement de ce centimètre cube a été employée utilement : $\left(m - \frac{1}{2}\right)$ milligrammes d'argent ont été précipités par la dissolution décime. Le poids p de l'alliage contient, par conséquent, 1 gramme $+ \left(m - \frac{1}{2}\right)$ milligrammes d'argent fin.

Considérons maintenant un alliage dont la teneur en argent

Digitized by Google

est un peu inférieure au titre légal (ou bien au titre présumé). L'addition du premier centimètre cube de la dissolution décime dans la liqueur azotique ne produit aucun trouble ; on ajoute à la liqueur 1 centimètre cube de la dissolution décime d'argent ; on agite vivement ; la liqueur devenue claire est dans le même état, relativement au chlorure de sodium, qu'avant l'addition des volumes égaux des deux dissolutions décimes.

On verse dans la liqueur 1 centimètre cube de la dissolution décime d'argent ; on agite lorsqu'il se produit un trouble, et on procède par additions successives de 1 centimètre cube de cette liqueur titrée, jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus un léger trouble en ajoutant un nouveau centimètre cube. Soit n le nombre des centimètres cubes qui ont produit un précipité $\left(n-\frac{1}{2}\right)$ milligrammes d'argent ont dû être ajoutés pour précipiter le chlore du chlorure de sodium encore contenu dans la liqueur acide ; le poids d'argent que renferme l'alliage mis en expérience est $p-\left(n-\frac{1}{2}\right)$ milligrammes.

Lorsqu'on opère sur de l'argent brut ou sur de l'argent raffiné, on sait d'avance que les 100 centimètres cubes de la dissolution normale ont été plus que suffisants pour précipiter tout l'argent ; on peut verser directement les centimètres cubes de la dissolution décime d'argent, sans commencer, comme pour les alliages, par constater l'état de la liqueur acide en versant 1 centimètre cube de la dissolution décime de chlorure de sodium.

Observations. — Dans tous les laboratoires d'essais des monnaies et des alliages de cuivre et d'argent, on dispose d'appareils très-commodes, qui permettent d'opérer à la fois sur dix échantillons : on peut donc arriver en très-peu de temps à déterminer avec une grande exactitude la teneur en argent d'un grand nombre d'alliages. Les liqueurs titrées sont préparées d'avance ; mais il est indispensable de vérifier tous les jours le titre de la dissolution normale.

On dissout 1 gramme d'argent fin dans 10 centimètres cubes d'acide azotique : on verse 100 centimètres cubes de la dissolution normale ; on opère ensuite comme nous venons de l'exposer pour l'essai d'un alliage ; on tient note du nombre de centimètres cubes de la dissolution décime de chlorure de sodium, ou de la disso-

Digitized by Google

lution décime d'argent, qu'il faut ajouter pour arriver à la précipitation complète de 1 gramme d'argent, ou du chlore contenu dans les 100 centimètres cubes de la dissolution normale.

Cette détermination sert à corriger tous les résultats qui sont obtenus dans la même journée, dans les essais des divers alliages, essais qui sont toujours faits comme nous l'avons dit, et en admettant que 100 centimètres cubes de la dissolution normale précipitent exactement 1 gramme d'argent fin.

On ne cherche à ramener la dissolution normale à son titre rigoureux que lorsque l'écart est devenu très-notable. Les déterminations dont nous venons de parler font connaître combien de chlorure de sodium, ou quelle quantité d'eau il faut ajouter à un volume de la dissolution normale, pour la ramener rigoureusement à son titre, c'est-à-dire pour que 100 centimètres cubes de cette dissolution précipitent exactement 1 gramme d'argent fin.

Lorsqu'on a modifié la dissolution normale par addition de chlorure de sodium ou par addition d'eau, il faut encore vérifier, avant de l'employer pour les essais des alliages, que son titre est rigoureusement exact.

On procède à cette vérification par deux séries d'opérations : dans chacune d'elles, on fait agir 100 centimètres cubes de la dissolution normale sur 1 gramme d'argent fin dissous dans 10 centimètres cubes d'acide azotique. On verse ensuite dans une des liqueurs acides, rendues claires par l'agitation, 1 centimètre cube de la dissolution décime de chlorure de sodium, et dans l'autre liqueur 1 centimètre cube de la dissolution décime d'argent; il ne doit se produire aucun trouble.

S'il se forme un trouble appréciable dans l'une de ces deux expériences, on détermine le nombre de centimètres cubes de la dissolution décime qu'on doit ajouter pour que la précipitation de l'argent ou du chlore soit complète; on déduit de ces résultats la nouvelle modification qu'il faut faire subir à la dissolution normale, et on vérifie encore une fois son titre.

Ces tâtonnements exigent ordinairement très-peu de temps, et on parvient très-aisément à obtenir une dissolution telle que 100 centimètres cubes précipitent exactement 1 gramme d'argent fin dissous dans l'acide azotique.

Dans les laboratoires des usines on n'a généralement à essayer que l'argent brut et l'argent raffiné; on ne doit opérer que sur

Digitized by Google

un très-petit nombre d'échantillons à des intervalles souvent assez longs; il est inutile d'avoir un appareil spécial, mais on doit suivre la même marche; l'agitation est produite à la main; la dissolution normale et les dissolutions décimes doivent être préparées pour chaque série d'expériences, ce qui allonge beaucoup les opérations.

Pour ce motif, le procédé d'évaluation de l'argent par liqueurs titrées est rarement employé dans les usines et dans les laboratoires des ingénieurs; c'est cependant le seul procédé qui puisse donner la teneur en métal fin de l'argent brut ou de l'argent raffiné, à moins de 1 millième. La coupellation, la détermination de l'argent par la pesée du chlorure, ne permettent pas d'atteindre une approximation aussi grande.

Remarque. — Le procédé d'évaluation dont nous venons de parler ne s'applique pas aux alliages qui renferment de l'étain, de l'antimoine, du mercure et du plomb.

Pour les alliages qui contiennent de l'étain et de l'antimoine, l'action de l'acide azotique produit des acides stannique et antimonique, insolubles dans l'acide azotique, se déposant avec une grande lenteur, et entraînant toujours une proportion très-appréciable d'oxyde d'argent.

Pour les alliages qui contiennent du plomb et du mercure, l'acide azotique dissout tous les métaux; mais la liqueur acide renferme des azotates de plomb et d'oxydule de mercure. Le précipité produit dans cette liqueur par la dissolution de chlorure de sodium contient une proportion appréciable de chlorures de plomb et de mercure. Dans les deux cas il est impossible d'évaluer exactement l'argent en se servant des liqueurs titrées.

Précipitation de l'argent à l'état de sulfure. — Les procédés de dosage et d'évaluation de l'argent que nous avons décrits peuvent être appliqués à un certain nombre de minéraux ou de produits d'art, en général à tous ceux qui sont facilement solubles dans l'acide azotique, et qui ne contiennent pas de métaux formant des chlorures insolubles ou peu solubles dans l'acide azotique. La précipitation de l'argent à l'état de chlorure, par l'acide chlorhydrique ou par le chlorure de sodium, se fait avec netteté. Lorsqu'il faut peser le chlorure d'argent, son lavage peut être fait par décantations, sans difficultés spéciales; le poids

Digitized by Google

du chlorure d'argent, desséché ou fondu, donne pour le métal une approximation très-grande.

Au contraire, ces procédés ne sont pas applicables lorsque les minéraux contiennent du tellure, de l'antimoine, de l'étain, etc. Pour doser l'argent dans ces minéraux, on est obligé de suivre une marche toute différente.

Prenons pour exemple un alliage d'antimoine et d'argent.

Antimoine et argent. — On attaque par l'eau régale ; on ajoute un peu d'acide tartrique, et on étend de beaucoup d'eau ; on verse de l'ammoniaque en excès assez grand pour redissoudre le chlorure d'argent ; l'acide organique doit avoir été employé en quantité suffisante pour retenir la totalité de l'antimoine dans la liqueur ammoniacale. On verse du sulfhydrate en excès, et on laisse en repos pendant au moins un jour.

L'argent est entièrement précipité à l'état de sulfure, l'antimoine reste dissous à l'état de sulfosel. On lave longtemps le sulfure d'argent, par décantations, d'abord avec de l'eau chargée de sulfhydrate, et en dernier lieu avec de l'eau pure.

On procède à la détermination de l'antimoine contenu dans la dissolution, en suivant la marche que nous avons tracée précédemment. Nous nous occuperons seulement du dosage de l'argent. On peut peser ce métal : 1° à l'état de sulfure ; 2° à l'état de sulfate ; 3° à l'état de chlorure.

Dosage à l'état de sulfure. — On reçoit sur un filtre le sulfure d'argent lavé par décantations ; on le fait sécher à 100 degrés, on sépare le plus possible le sulfure du papier ; on brûle ce dernier dans une capsule de porcelaine ; on mélange avec de la fleur de soufre les cendres du filtre, qui contiennent une petite quantité d'argent ; on réunit ce mélange au sulfure ; on place le tout dans un petit creuset de porcelaine, exactement taré ou pesé.

On fait chauffer très-lentement jusqu'au rouge sombre, à l'abri du contact de l'air. On doit prendre pour cette calcination les précautions que nous avons fait connaître pour le dosage du cuivre à l'état de sulfure.

On pèse le creuset de porcelaine après refroidissement : l'augmentation de poids est considérée comme représentant le sulfure d'argent AgS. On obtient ainsi un dosage assez exact ; la petite quantité d'argent qui a été amenée à l'état métallique, pendant la

Digitized by Google

combustion du filtre, passe à très-peu près entièrement à l'état de sulfure pendant la calcination. La matière contenue dans le creuset répond presque rigoureusement à la formule Ag^2S, et ce sulfure n'est pas sensiblement volatil au rouge sombre.

Dosage à l'état de sulfate. — Le sulfure d'argent étant reçu sur un filtre, desséché à 100 degrés, et séparé autant que possible du papier ; le filtre est brûlé seul dans une capsule de porcelaine préalablement pesée. On traite, dans la même capsule, les cendres et le sulfure par l'acide azotique un peu étendu ; lorsque le sulfure est complétement attaqué, on ajoute un peu d'acide sulfurique, on chauffe très-lentement jusqu'au rouge sombre, afin d'obtenir l'argent à l'état de sulfate neutre. On pèse le sulfate dans la capsule, après refroidissement. Le sulfate neutre contient 69,19 pour 100 d'argent.

Ce mode de dosage est d'une application délicate : on doit toujours craindre des projections pendant l'évaporation à sec et pendant la calcination au rouge sombre. Les projections étant évitées, on obtient pour l'argent une détermination fort exacte.

Dosage à l'état de chlorure. — Le sulfure d'argent doit être lavé exclusivement par décantations ; lorsqu'on lui a enlevé par des lavages prolongés tous les sels solubles dont il est imprégné, on le met en suspension dans l'eau ; on verse peu à peu de l'acide azotique faible, et on fait chauffer à 50 degrés environ, jusqu'à ce que tout l'argent soit dissous ; on sépare par filtration le soufre inattaqué. On précipite ensuite l'argent à l'état de chlorure, en employant l'acide chlorhydrique faible ; on pèse le chlorure d'argent desséché à 100 degrés, ou fondu.

On obtient ainsi avec une grande exactitude la détermination de l'argent contenu dans la liqueur azotique. Les erreurs qui peuvent être commises proviennent principalement des opérations qui sont communes aux trois modes de dosage, et qui ont pour résultat la séparation de l'antimoine et de l'argent.

Antimoine, argent et plomb. — Pour analyser un alliage contenant l'antimoine, le plomb et l'argent, on doit encore séparer l'antimoine par le sulfhydrate, comme dans l'exemple précédent. On obtient à l'état de sulfures le plomb et l'argent. On lave les sulfures par décantations, d'abord avec de l'eau chargée de sulfhydrate, ensuite avec de l'eau pure.

Digitized by Google

Ces lavages sont très-longs; on peut chercher à les abréger en faisant passer sur un filtre toutes les liqueurs décantées; il faut alors laver le filtre après chaque décantation, le faire sécher à 100 degrés lorsque les lavages sont terminés, le brûler dans une capsule de porcelaine, et réunir les cendres aux sulfures qui sont restés dans la fiole. Nous ne nous occuperons pas de la détermination de l'antimoine; nous insisterons seulement sur la séparation du plomb et de l'argent.

On met les deux sulfures en suspension dans l'eau; on ajoute à de longs intervalles de petites quantités d'acide azotique faible; on laisse l'acide agir à froid jusqu'à dissolution totale des métaux.

En opérant ainsi, on cherche à éviter la production d'une quantité notable d'acide sulfurique, et à obtenir la dissolution du plomb et de l'argent dans l'acide azotique.

Lorsque l'attaque des sulfures paraît être complète, on sépare par filtration le soufre indissous; on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique très-étendu, en agitant vivement après chaque addition d'acide, et en cherchant à n'employer que la quantité d'acide strictement nécessaire pour la précipitation de l'argent.

On lave le précipité par décantations avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique; on le fait passer sur un filtre, et on achève le lavage avec de l'eau bouillante. L'argent est alors en totalité sur le filtre, mais il peut retenir encore un peu de chlorure de plomb; on ne doit pas considérer la séparation des deux métaux comme étant bien nette.

On porte sur une fiole propre l'entonnoir qui contient le chlorure d'argent bien lavé, on dissout le chlorure par l'ammoniaque faible; on lave le filtre avec de l'eau ammoniacale. On laisse la liqueur en repos pendant vingt-quatre heures; s'il se forme un nouveau dépôt, on le sépare par filtration, en employant le filtre qui a déjà servi. On lave de nouveau le filtre avec de l'eau faiblement ammoniacale; on termine le lavage avec de l'eau pure.

La dissolution ammoniacale contient tout l'argent; on précipite ce métal à l'état de chlorure, en saturant l'ammoniaque par l'acide azotique; on pèse le chlorure d'argent avec les précautions précédemment indiquées. Son poids donne pour l'argent une détermination assez approchée. Le nombre obtenu ne peut cependant pas être très-exact; il est impossible de ne pas perdre

Digitized by Google

une fraction appréciable du métal dans les opérations si nombreuses qui précèdent la pesée du chlorure d'argent.

Le plomb se trouve en grande partie dans la liqueur acide, de laquelle on a séparé le chlorure d'argent; une portion, généralement très-faible du plomb a été recueillie sur le filtre sur lequel on a traité le chlorure d'argent par l'ammoniaque. On dissout cette portion du plomb en lavant le filtre avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique. On réunit la liqueur acide à la première; on ajoute un peu d'acide sulfurique; on évapore à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule de porcelaine exactement pesée; on fait chauffer au rouge sombre, et on pèse après refroidissement. On dose ainsi le plomb à l'état de sulfate. On obtient pour ce métal une approximation bien suffisante.

Argent et mercure. — L'examen des amalgames d'argent se présente dans deux conditions différentes. Certains amalgames contiennent seulement de l'argent et du mercure; on détermine l'argent, on évalue le mercure par différence; d'autres amalgames, par exemple ceux qui sont obtenus dans le traitement des minerais d'argent, contiennent de faibles quantités de métaux étrangers, de cuivre, de plomb, etc.; l'argent est le seul métal dont le dosage offre de l'importance.

On doit procéder différemment dans les deux cas.

Amalgame pur. — On opère sur un certain poids d'amalgame, variable suivant sa richesse en argent de 1 à 5 grammes. On place l'amalgame dans un petit creuset de porcelaine exactement taré; on fait chauffer avec la plus grande lenteur jusqu'à fusion de l'argent; on pèse après refroidissement : l'augmentation de poids du creuset donne le poids de l'argent; on calcule le mercure par différence.

La vaporisation lente du mercure est une opération très-délicate : si le feu n'est pas conduit avec les plus grands ménagements, les vapeurs de mercure entraînent une portion très-appréciable de l'argent; il se produit même quelquefois des explosions qui projettent la totalité de la matière métallique en dehors du creuset. Lorsqu'on prend les précautions convenables, on obtient pour l'argent, et par conséquent pour le mercure, des déterminations très-exactes.

Amalgame impur. — Lorsqu'il s'agit de doser l'argent dans un

Digitized by Google

amalgame contenant un peu de cuivre et de plomb, il faut opérer la distillation lente du mercure dans une coupelle en os, sous le moufle. Lorsque tout le mercure est expulsé, on ajoute de 1 à 2 grammes de plomb pauvre et pur, et on achève la coupellation comme nous l'expliquerons bientôt.

Tous les métaux étrangers s'oxydent; les oxydes sont absorbés par la coupelle; l'argent reste sous forme d'un bouton, qu'on pèse après refroidissement.

Il y a toujours une perte appréciable d'argent dans ces opérations: le métal est partiellement entraîné par les vapeurs de mercure et par les vapeurs de plomb ; il se forme un peu d'oxyde d'argent, qui se combine avec la litharge, et pénètre dans la coupelle. La perte par volatilisation est notablement plus forte quand on met le plomb pauvre dans la coupelle avant l'expulsion totale du mercure ; on évite plus difficilement les explosions qui se produisent lorsque la température est élevée trop rapidement.

En opérant avec les précautions convenables sur un amalgame contenant environ 1 gramme d'argent, de 3 à 4 grammes de mercure, et moins de $0^{gr},10$ de plomb et de cuivre, on ne parvient pas à éviter une perte de $0^{gr},003$ à $0^{gr},005$ d'argent.

On n'arriverait pas à un dosage plus rigoureux en cherchant à peser l'argent à l'état de chlorure, et les opérations seraient beaucoup plus longues.

État chimique de l'argent. — Il est presque toujours impossible de reconnaître à quel état chimique se trouve l'argent dans les minerais un peu complexes, tels que les blendes, les galènes, les cuivres gris, etc. La proportion d'argent est trop faible pour qu'on puisse la déterminer rigoureusement, et l'analyse des minerais ne donne elle-même aucune indication nette sur l'état chimique du métal.

On peut résoudre la question dans quelques cas particuliers : nous citerons un seul exemple.

Étant donné un échantillon de la classe des minerais qu'on désigne en Amérique sous le nom de *minerais rouges*, contenant du quartz, de l'argile, du calcaire, de la calamine, de l'oxyde de fer, mais ne renfermant pas une quantité appréciable de sulfures métalliques, on parvient à reconnaître si le minerai contient l'argent à l'état métallique, à l'état de carbonate, de sulfure, de

Digitized by Google

chlorure, de bromure ou d'iodure, par la série d'opérations que nous allons décrire. Nous ferons tout d'abord l'observation que les recherches qualitatives ne peuvent donner des résultats un peu nets, que si le minerai est à une teneur un peu élevée.

1° On traite le minerai par l'acide acétique faible ; on laisse l'acide agir seulement pendant quelques heures à la température de 40 à 50 degrés, et, autant que possible, à l'abri du contact de l'air ; on filtre ; on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans la liqueur filtrée. La formation d'un trouble, ou d'un précipité de chlorure d'argent, démontre que le minerai proposé renferme du carbonate d'argent. Ce composé est en effet le seul qui puisse être dissous par l'acide acétique étendu, agissant, pendant un temps très-court, à une température modérée.

2° La partie du minerai qui n'a pas été dissoute par l'acide acétique est lavée avec de l'eau, séchée à 100 degrés, et séparée du filtre. On la met en suspension dans une fiole contenant de l'ammoniaque étendue. On laisse l'ammoniaque agir pendant douze heures ; on décante, et on lave la partie indissoute par décantations, d'abord avec de l'eau faiblement ammoniacale, ensuite avec de l'eau pure. On sature l'ammoniaque des liqueurs décantées par l'acide azotique ; s'il se produit un précipité, on est assuré que le minerai contient de l'argent à l'état de chlorure ou de bromure.

Lorsqu'il ne se produit aucun trouble, on n'est pas toujours en droit de conclure que le minerai ne contient pas de chlorure ou de bromure d'argent. En effet, ces deux composés perdent assez promptement à la lumière leur solubilité dans l'ammoniaque ; le résultat négatif de l'expérience ne peut avoir de signification que si le minerai a été soustrait à l'action de la lumière jusqu'au moment où on a fait agir l'ammoniaque.

Lorsqu'on obtient un précipité appréciable en saturant l'ammoniaque par l'acide azotique, on doit chercher à reconnaître s'il contient du chlore et du brome ou seulement l'un de ces deux métalloïdes.

On fait passer dans une petite capsule de porcelaine le précipité produit par l'acide azotique dans la liqueur ammoniacale ; après l'avoir lavé par décantations, on l'expose à une lumière diffuse un peu vive : le précipité devient assez promptement gris ou violacé. S'il prend la teinte grise sans passer par le

Digitized by Google

rose, on peut affirmer qu'il contient du brome ; s'il devient d'abord rose et ensuite violet, l'absence du brome est démontrée. Cette expérience très-simple ne permet pas de constater si un minerai renfermant du bromure d'argent contient en même temps du chlorure.

On ne doit pas, en général, pousser plus loin les recherches, car on serait obligé d'entreprendre les opérations longues et délicates qu'exige la séparation du brome et du chlore ; ces opérations faites sur un poids très-faible de chlorure et de bromure d'argent, donneraient difficilement des résultats certains.

3° Pour constater la présence ou l'absence de l'iodure d'argent, on opère sur la matière indissoute par l'ammoniaque, après l'avoir convenablement lavée. On la met en suspension dans une dissolution un peu étendue d'iodure de potassium ; on laisse le réactif agir à l'abri du contact de l'air pendant environ douze heures ; on filtre, et on lave le résidu à l'eau bouillante. On constate la présence de l'argent dans la dissolution, en y faisant arriver un courant d'hygrogène sulfuré. La formation d'un précipité noir est, en général, une preuve suffisante de la présence de l'iodure d'argent dans le minerai proposé.

4° Il reste à chercher si le résidu contient encore de l'argent à l'état métallique, ou bien en combinaison avec le soufre, l'arsenic, l'antimoine, etc. Il est possible de constater la présence de l'argent, en traitant le résidu, séparé du filtre, par l'acide azotique très-étendu, et en versant un peu d'acide chlorhydrique dans la liqueur acide ; mais la formation d'un précipité, en démontrant la présence de l'argent, ne fournit aucune indication sur son état chimique. L'argent métallique, l'argent du sulfure, l'argent du sulfoarséniure, etc., sont également dissous par l'acide azotique faible.

Quelques chimistes conseillent d'employer la trituration avec du mercure métallique, au lieu du traitement par l'acide azotique faible ; mais l'emploi du mercure présente plusieurs inconvénients.

Le mercure dissout l'argent métallique, il attaque en totalité ou partiellement le sulfure d'argent ; on n'a donc pas dans l'amalgame seulement l'argent qui est à l'état métallique dans le minerai. Dans la distillation du mercure on perd facilement une petite quantité d'argent, en sorte que si on n'obtient aucun résidu

Digitized by Google

appréciable à la distillation, on ne peut pas affirmer que le minerai ne contient pas un peu d'argent natif ou de sulfure d'argent.

Le traitement par le mercure n'offre qu'un seul avantage : le mercure n'attaque pas sensiblement les sulfures complexes, les tellurures, etc. Ces composés doivent se trouver dans la matière qui a été séparée du mercure. En traitant cette matière par l'acide azotique faible, en essayant la liqueur acide par l'acide chlorhydrique, on peut constater la présence ou l'absence de ces composés dans le minerai.

Observations. — En opérant sur un poids un peu fort du minerai, et en prenant, dans toutes les opérations, les précautions ordinaires des analyses, on peut obtenir des indications précieuses sur les proportions relatives des divers composés de l'argent. On peut rarement peser les précipités successifs, mais il est souvent possible d'estimer leurs volumes, et de reconnaître l'espèce minérale de l'argent qui domine dans le minerai proposé.

§ 3. — Minéraux et minerais.

L'argent forme un assez grand nombre d'espèces minérales ; nous décrirons les caractères de celles qui ont le plus d'importance et nous citerons quelques exemples d'analyse. Nous donnerons quelques détails sur la composition et sur la richesse des principaux minerais.

Parmi les minerais, nous examinerons : l'*argent natif ;* le *sulfure ;* le *sulfoarséniure ;* le *sulfoantimoniure ;* le *séléniure ;* le *tellurure ;* le *chlorure ;* le *bromure* et l'*iodure ;* l'*antimoniure* et l'*amalgame d'argent.*

ARGENT NATIF.

L'argent natif existe en petite quantité dans un grand nombre de localités, irrégulièrement disséminé dans divers minerais de cuivre, de cobalt, de nickel, etc. Il accompagne presque toujours le chlorure d'argent. Il se présente moins fréquemment dans des filons ne renfermant pas d'autres minéraux métalliques, engagé dans une gangue de calcaire spathique. Les filons les plus

Digitized by Google

riches[1] contenant seulement de l'argent natif et du carbonate de chaux, sont exploités à *Kongsberg* (Norwége), à *Minnesota* (lac Supérieur), et dans plusieurs localités de l'Amérique du Sud.

L'argent natif forme des ramifications de toute forme et de toute dimension dans la gangue calcaire. En séparant la gangue par des moyens mécaniques, on obtient l'argent à très-peu près pur, en masses pesant quelquefois plusieurs centaines de kilogrammes.

L'argent natif a généralement la texture compacte ou faiblement cristalline ; il est rarement en cristaux très-nets ; leur forme primitive est le cube ; les clivages sont parallèles aux faces de l'octaèdre ; sa densité est variable de 10,10 à 11,10.

L'argent natif contient assez ordinairement une proportion appréciable de mercure, de cuivre, d'or, et même d'antimoine et d'arsenic.

Analyse. — Nous prendrons un seul exemple d'analyse, celle d'un échantillon d'argent natif, dans lequel des recherches qualitatives ont fait reconnaître la présence du cuivre et de l'antimoine. Ces deux métaux sont presque toujours en proportion très-faible, ce qui oblige d'opérer sur un poids assez fort, de 4 à 5 grammes, de l'argent proposé.

On attaque le métal par l'eau régale chlorhydrique ; on étend d'eau, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate ; on lave par décantations les sulfures précipités, en employant de l'eau chargée de sulfhydrate.

L'antimoine seul est dissous à l'état de sulfosel ; l'argent et le cuivre restent insolubles à l'état de sulfures.

Antimoine. — L'évaluation de l'antimoine offre une difficulté spéciale : la dissolution contient une quantité de sulfhydrate énorme, relativement à celle de l'antimoine. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu ; on lave par décantations le précipité de soufre et de sulfure d'antimoine. Lorsqu'on est parvenu à dissoudre la totalité des sels ammoniacaux dont le précipité est imprégné, on traite ce précipité par l'acide chlor-

[1] Les filons d'argent natif traversent des terrains de gneiss, de micaschistes, de trapp, de serpentine. Les filons du lac Supérieur sont au contact du trapp et du conglomerat : ainsi que nous l'avons déjà dit, l'argent natif accompagne le cuivre natif dans presque toutes les mines du lac Supérieur.

Digitized by Google

hydrique un peu concentré, à une douce chaleur. L'antimoine est promptement dissous ; on lave par décantations le soufre insoluble, en employant de l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique et par l'acide tartrique. On précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré.

Le précipité est accompagné d'une quantité de soufre libre extrêmement faible ; on le reçoit sur un filtre pesé d'avance, on lave le sulfure sur le filtre avec de l'eau froide, tant que le liquide présente la réaction acide, on fait sécher à 100 degrés, et on pèse. Ayant ainsi obtenu la somme des poids des soufres et de l'antimoine, on procède au dosage du soufre.

Le précipité est trop peu abondant pour qu'on puisse le séparer du papier ; on met le filtre avec le précipité dans une dissolution de potasse ; on fait chauffer à 100 degrés pendant plusieurs heures, et on fait arriver un courant de chlore. Lorsque le papier est entièrement dissous, on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, on expulse le chlore par la chaleur, on verse du chlorure de barium, on pèse le sulfate de baryte, après l'avoir lavé, purifié et calciné. L'antimoine est évalué par différence.

Argent et cuivre. — Les sulfures d'argent et de cuivre, lavés par décantations, sont mis en suspension dans l'eau ; on verse à de longs intervalles quelques gouttes d'acide azotique, jusqu'à ce que les deux métaux soient entièrement dissous. On sépare par filtration le soufre resté insoluble, on le brûle à très-basse température dans une petite capsule de porcelaine, afin de vérifier qu'on a bien la totalité des métaux dans la liqueur azotique. Lorsqu'on obtient un résidu appréciable, il faut le traiter par l'acide azotique concentré, et réunir la liqueur à la première.

Ces liqueurs acides contiennent seulement l'argent et le cuivre. On précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, et on pèse le chlorure d'argent.

Après séparation du précipité, on verse de l'ammoniaque dans la liqueur acide : l'intensité de la coloration bleue donne une indication très-nette sur le procédé qu'il convient d'adopter pour la détermination du cuivre.

Lorsque la dissolution ammoniacale est faiblement colorée, on fait l'évaluation du cuivre d'après l'intensité de la coloration bleue ; quand, au contraire, la proportion du cuivre est un peu forte, on précipite le métal à l'état de sulfure ; on calcule la pro-

Digitized by Google

portion du cuivre d'après le poids du sulfure Cu^2S, calciné au rouge sombre à l'abri du contact de l'air.

Observations. — Ces opérations donnent des nombres suffisamment approchés pour l'antimoine et pour le cuivre; le nombre obtenu pour l'argent n'est pas très-rigoureux : il est difficile de ne pas perdre une petite quantité d'argent dans les lavages des sulfures.

SULFURE D'ARGENT.

On peut désigner en général sous le nom de *sulfure d'argent* plusieurs espèces minérales qui contiennent l'argent à l'état de sulfure, isolé ou bien combiné, ou peut-être seulement mélangé d'une manière intime, avec d'autres sulfures métalliques, notamment avec les sulfures de cuivre, de fer et de plomb. Les variétés qui contiennent du plomb renferment aussi de l'antimoine, et il n'est pas possible de reconnaître par l'analyse si l'argent se trouve à l'état de sulfure.

Nous examinerons ici : le *sulfure d'argent;* le *sulfure d'argent et de cuivre;* le *sulfure d'argent et de fer.*

Sulfure d'argent. — Le sulfure d'argent, seul ou mélangé avec divers sulfures métalliques, se présente en veines et en veinules dans un grand nombre de filons, dans le *Washoe*, au *Mexique*, au *Chili*, en *Saxe*, en *Bohême*, etc.

Le minéral, exempt de tout mélange de sulfures métalliques, est quelquefois en cristaux assez nets; il se présente plus fréquemment avec la texture cristalline ou compacte. La forme primitive des cristaux est le cube; les clivages sont très-peu nets, et parallèles aux faces du dodécaèdre.

L'argent sulfuré est d'un gris de plomb; les échantillons sont souvent ternes et presque noirs à la surface; ils ont un faible éclat à la cassure fraîche. Le minéral est très-tendre, il se laisse couper au couteau; il est fusible à la flamme d'une bougie; sa densité varie de 6,90 à 7,20.

Ses propriétés chimiques et sa composition sont celles que nous avons déjà décrites (page 852). Plusieurs échantillons nettement cristallisés ont donné à l'analyse de 86,39 à 86,65 pour 100 d'argent, tandis que la formule AgS répond à 87,05 d'argent pour 100 de sulfure.

Sulfure d'argent et de cuivre. — Ce minéral a été trouvé

Digitized by Google

dans quelques mines de Sibérie et du Chili, associé avec du cuivre pyriteux. Il forme des veinules peu puissantes et se présente dans des géodes en cristaux assez nets. La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal ; la forme la plus fréquente est le prisme à six faces ; l'angle des deux faces est de 119°,35′. Les clivages sont assez distincts. Le minéral est d'un gris d'acier ; il a un peu d'éclat à la cassure fraîche ; il est terne et presque noir à la surface ; il est mou, et se laisse couper au couteau ; sa densité est de 6,20 à 6,30.

L'acide chlorhydrique l'attaque difficilement ; l'acide azotique dissout promptement les métaux en séparant une partie du soufre à l'état libre.

Nous citerons quelques exemples numériques. Les échantillons analysés ont pu être séparés mécaniquement des gangues terreuses, et du cuivre pyriteux, qui accompagnent le sulfure d'argent et de cuivre :

	Sibérie.	Silésie.	Chili.	Chili.
Argent	52,27	52,71	12,08	28,79
Cuivre	30,48	30,95	63,98	53,38
Fer	0,33	0,24	2,53	»
Soufre	15,79	15,92	21,41	17,83
	98,87	99,82	100,00	100,00

D'après les analyses qui ont été publiées, l'espèce minérale pure doit être représentée par la formule $AgS + Cu^2S$, qui répond aux nombres suivants :

Argent	53,10
Cuivre	31,10
Soufre	15,80
	100,00

Dans un grand nombre d'échantillons, le sulfure double de cuivre et d'argent est intimement mélangé avec une proportion variable de sulfure de cuivre, Cu^2S.

Sulfure d'argent et de fer. — Le sulfure double d'argent et de fer, désigné sous le nom d'*argent sulfuré flexible*, n'a été constaté que dans les mines d'argent de la Bohême et de la Saxe. Il se présente en lamelles hexagonales groupées de diverses manières. La forme primitive est le prisme rhomboïdal droit. La

Digitized by Google

couleur est variable du bleu violacé au noir ; l'éclat est faiblement métallique à la cassure fraîche. Les lamelles sont flexibles ; le minéral est très-tendre : il se laisse aisément couper avec le couteau ; il tache le papier comme la plombagine. Sa densité est de 4,215.

Il est partiellement attaqué par l'acide chlorhydrique un peu étendu ; l'acide azotique, même très-faible, dissout les métaux avec rapidité.

L'analyse d'un échantillon provenant de *Joachimsthal* a donné :

Argent	33,20
Fer	36,00
Soufre	30,00
	99,20

Ces nombres conduisent à représenter la composition du minéral par la formule $AgS + Fe^4S^5$. On a cependant admis la formule $AgS + 3Fe^2S^3$. Elle exige des nombres un peu différents de ceux qui ont été fournis par l'analyse précitée, et les divergences sont trop grandes pour qu'on puisse les expliquer par des erreurs commises dans les dosages. La formule répond à :

Argent	32,50
Fer	33,75
Soufre	33,75
	100,00

Il nous paraîtrait plus rationnel d'admettre le mélange intime du sulfure double, $AgS + 2FeS$, avec une proportion variable de pyrite de fer, répondant à la formule Fe^2S^3. Nous n'avons pas, du reste, à discuter ici cette question théorique.

Analyse. — Nous prendrons pour exemple l'analyse d'un échantillon cristallisé contenant, à l'état de sulfures, l'argent, le cuivre et le fer. On a l'obligation de faire tous les dosages dans la même série d'opérations. De plus, on ne peut consacrer à l'analyse qu'un poids assez faible du minéral.

On traite le minéral porphyrisé par l'eau régale bouillante, car il est essentiel de produire la dissolution totale du soufre. On fait chauffer pendant quelques heures à 100 degrés ; on étend de

Digitized by Google

beaucoup d'eau, et on laisse le chlorure d'argent se déposer par un repos prolongé.

On le lave par décantations avec de l'eau faiblement acidulée par de l'acide azotique. On le reçoit ensuite sur un filtre pesé; on achève le lavage avec de l'eau bouillante; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids du filtre donne pour le chlorure d'argent une détermination suffisamment exacte.

Nous devons cependant faire observer que la liqueur acide dans laquelle le chlorure d'argent a été précipité, contenant des chlorures de cuivre et de fer et de l'acide chlorhydrique libre, l'insolubilité du chlorure d'argent n'est pas rigoureusement nette. L'erreur qui en résulte pour le dosage de l'argent est trop faible pour avoir une influence appréciable dans le calcul de la formule minéralogique.

Les liqueurs acides très-étendues contiennent l'acide sulfurique, les oxydes de fer et de cuivre, avec une proportion assez forte d'acides azotique et chlorhydrique. On précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium, en n'employant que la quantité de réactif strictement suffisante pour la précipitation; on pèse le sulfate de baryte après l'avoir lavé, purifié et calciné.

Le poids obtenu est un peu faible, car le sulfate de baryte est un peu soluble dans l'acide azotique ; l'erreur qui est commise sur le soufre est, du reste, très-faible : elle peut être considérée comme négligeable, en raison de la petitesse du coefficient par lequel on doit multiplier le poids du sulfate de baryte pour obtenir le soufre.

Pour doser le fer et le cuivre, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide très-étendue; on sature progressivement par l'ammoniaque les acides libres et l'hydrogène sulfuré; on bouche la fiole, et on attend que les sulfures soient nettement rassemblés. On les lave par décantations avec de l'eau presque saturée d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'on leur ait enlevé la totalité des acides dont ils sont imprégnés. Ces lavages suffisent pour dissoudre la totalité de la baryte, qui se trouve en proportion très-faible dans la liqueur acide.

On traite les sulfures par l'acide chlorhydrique, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique pour faciliter la dissolution du cuivre ; on sépare par filtration le soufre indissous. On précipite

Digitized by Google

le cuivre par l'hydrogène sulfuré ; on pèse le sulfure de cuivre calciné au rouge sombre à l'abri du contact de l'air.

Pour déterminer le fer, on expulse l'hydrogène sulfuré, on sépare le soufre, en ajoutant de l'acide azotique, et on fait chauffer à 100 degrés pendant plusieurs heures. On précipite enfin le peroxyde de fer par l'ammoniaque, et on le pèse après calcination au rouge.

ANTIMONIURE D'ARGENT.

L'antimoniure d'argent existe en veinules dans des filons contenant d'autres minéraux de l'argent, divers sulfures métalliques, de l'arsenic natif, etc., à *Wittichen* (Souabe), à *Andreasberg* (Harz), à *Casalla* (Espagne) et dans quelques localités de l'Amérique du Sud.

Il est quelquefois en cristaux prismatiques accolés, et plus ordinairement en petites masses à texture cristalline ou compacte. La forme primitive est le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 119°,30′. Les cristaux et les échantillons à texture cristalline présentent deux clivages; le plus facile est parallèle à la base du prisme.

La couleur est le blanc d'argent; l'éclat est métallique, mais il se ternit promptement au contact de l'air humide. Le minéral est assez dur et fragile; sa densité varie de 9,44 à 9,80.

L'antimoniure d'argent est incomplétement attaqué par l'acide chlorhydrique; il l'est, au contraire, très-facilement par l'acide azotique et par l'eau régale.

On n'a signalé, dans les échantillons analysés, que de l'argent et de l'antimoine.

Nous citerons quelques exemples d'analyses :

	Altwolfach (Bade).		Andreasberg (Harz).	
Argent.....	76,00.....	84,00.....	75,25.....	78,00
Antimoine....	24,00.....	16,00.....	24,25.....	22,00
	100,00	100,00	99,50	100,00

Arseniure d'argent. — Cette espèce minérale n'est pas encore bien définie. On donne le nom d'*argent arsenical* à des minéraux qui existent dans un assez grand nombre de filons, et qui renferment principalement de l'arsenic, de l'argent et du fer. On a

Digitized by Google

constaté la présence du soufre dans presque tous les échantillons qui ont été analysés.

Ces minéraux se présentent en veinules à texture lamellaire ou grenue, d'une couleur variable du blanc d'argent au gris d'acier; ils sont durs et fragiles; leur densité varie de 8,00 à 8,15. Ils sont inattaquables par l'acide chlorhydrique.

Nous citerons quelques exemples numériques. Les échantillons analysés proviennent d'*Andreasberg* (Harz) :

Argent.....	14,06.....	6,56.....	14,06
Fer.....	17,89.....	38,25.....	20,25
Arsenic.....	62,90.....	38,29.....	59,94
Soufre.....	5,00.....	16,87.....	5,75
	99,85	99,97	100,00

Ces résultats paraissent démontrer que les échantillons analysés contiennent à l'état de mélange intime de l'arseniure d'argent, de l'arseniure de fer, du mispickel, et même des pyrites de fer.

ARSÉNIOSULFURE ET ANTIMONIOSULFURE D'ARGENT.

On distingue plusieurs espèces minérales contenant du soufre, de l'argent, de l'arsenic ou de l'antimoine. Deux seulement sont bien caractérisées, ce sont l'*antimoniosulfure*, et l'*arséniosulfure*, dans lesquelles le sulfure acide contient autant de soufre que le sulfure d'argent. Pour les autres, il est difficile de poser des formules certaines ; les analyses des échantillons provenant de diverses localités donnent des proportions un peu variables pour le soufre, pour l'arsenic et l'antimoine, et pour l'argent. Ces minéraux renferment des proportions également peu constantes de fer, de plomb et de cuivre.

Nous les désignerons sous le nom de *sulfures complexes,* et nous citerons quelques exemples de leur composition.

Antimoniosulfure. — Argent rouge. — Ce minéral, presque toujours accompagné de calcaire spathique, se présente en veinules, en géodes, en rognons isolés, dans un grand nombre de filons, au Harz, en Hongrie, en Saxe, en Norwége, en Espagne, au Mexique, dans l'Amérique du Sud.

On le connaît en cristaux très-nets, en petites masses à texture cristalline, granulaire ou compacte. Les cristaux les plus fré-

Digitized by Google

quents sont des rhomboèdres, des prismes à six faces, des dodécaèdres, portant des modifications nombreuses. La forme primitive est le rhomboèdre, dont l'angle est de 108°,42' ; les clivages, peu nets, sont parallèles aux faces du rhomboèdre.

L'argent rouge est d'une couleur un peu variable, du noir faiblement rougeâtre au rouge cochenille ; la poussière est toujours d'un brun rouge ; l'éclat est presque métallique. Le minéral est peu dur, il se laisse aisément réduire en poussière très-fine ; sa densité varie de 5,70 à 5,90.

Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique un peu étendu ; l'acide azotique et l'eau régale l'attaquent avec facilité.

Nous donnerons dans le tableau suivant la composition de quelques échantillons :

	Andreasberg.	Mexique.	Chili.
Argent.....	58,95.....	60,20.....	58,00
Antimoine...	22,85.....	21,80.....	23,15
Soufre.....	16,60.....	18,00.....	18,85
	98,40	100,00	100,00

Ces nombres conduisent à la formule $3AgS + Sb^2S^3$, qui donne :

Argent.....	59,00
Antimoine.....	23,50
Soufre.....	17,50
	100,00

Arséniosulfure. — Proustite. — Ce minéral a été trouvé dans un grand nombre de localités, en Saxe, en Bohême, en Espagne, au Mexique, au Pérou, au Chili, etc., formant dans les filons des veinules peu puissantes, ou tapissant les géodes en cristaux assez nets. Il est presque toujours en cristaux ou en masses à texture cristalline ; il a rarement la texture compacte. La forme primitive des cristaux est le rhomboèdre, dont l'angle est de 107°,48'.

Il est translucide ; sa couleur est le rouge cochenille ; son éclat est adamantin ; sa densité est de 5,422 à 5,560. Il est tendre et fragile. L'acide chlorhydrique étendu ne l'attaque pas ; l'acide azotique et l'eau régale exercent une action très-vive sur l'arséniosulfure d'argent.

Ce minéral est accompagné très-fréquemment d'argent rouge : d'après les analyses qui ont été publiées, la présence presque

Digitized by Google

constante de l'antimoine semble démontrer le mélange d'une proportion variable d'antimoniosulfure avec l'arséniosulfure.

Nous citerons seulement deux exemples numériques :

	Joachimsthal.	Pérou.
Argent.	64,67.....	63,25
Arsenic.....	15,09.....	13,15
Antimoine.....	0,69.....	3,80
Soufre.....	19,51.....	19,35
	99,96	99,55

Ces nombres conduisent à une formule analogue à celle de l'argent rouge.

Sulfures complexes. — Nous parlerons seulement des deux espèces minérales, auxquelles on a donné les noms de *Freislebenite* et de *Polybasite*.

Freislebenite. — Ce minéral a été signalé dans un petit nombre de localités, notamment à la mine de *Himmelsfürst* (Saxe), et dans les mines de *Kapnik* (Transylvanie). Il est accompagné de galène, de sulfure d'argent, de bournonite. Il se présente en cristaux assez nets, et en petites masses à texture cristalline, possédant un éclat presque métallique, d'une couleur un peu variable, du gris d'acier au blanc légèrement gris. Il est d'une faible dureté ; sa densité varie de 6,00 à 6,40.

La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal droit ; les clivages sont parallèles aux faces du prisme.

La composition de la Freislebenite ne peut être représentée par une formule suffisamment simple ; les échantillons analysés jusqu'à présent contiennent du soufre, de l'antimoine, de l'argent, du plomb, du fer et du cuivre. Peut-être est-il permis de les considérer comme contenant, à l'état de mélange intime, un antimoniosulfure défini de plomb et d'argent avec une proportion un peu variable de bournonite.

Nous citerons deux exemples numériques : les échantillons proviennent de la mine Himmelsfürst, près de Freyberg (Saxe).

Argent.	22,18.....	23,78
Plomb.....	30,00.....	30,08
Cuivre.....	1,62.....	»
Fer.	0,11.....	»
Antimoine. ..	27,72.....	27,05
Soufre.....	18,77.....	18,72
	100,40	99,63

Digitized by Google

Polybasite. — Ce minéral a été trouvé dans les mines du Mexique, de Saxe, de Hongrie, etc., accompagné de pyrites de fer et de calcaire spathique. Il se présente en cristaux, en mouches, en veinules à texture cristalline ou compacte. Les cristaux ont la forme de tables hexagonales, portant sur la base des stries très-nettes, qui se coupent sous l'angle de 60 degrés; les clivages sont indistincts. La couleur est le gris presque noir; l'éclat est métallique; la densité est de 6,214.

La Polybasite n'est pas attaquée par l'acide chlorhydrique faible. Sa composition ne peut être représentée par une formule simple : on a trouvé dans les échantillons analysés des proportions très-variables de fer, de cuivre, d'argent, d'antimoine, d'arsenic et de soufre.

Nous citerons quelques exemples :

	Mexique.	Schemnitz.	Freyberg.	Corsonailles.
Argent.....	64,29.....	72,43.....	69,99.....	72,01
Cuivre.....	9,93.....	3,04.....	4,11.....	3,36
Fer.....	0,06.....	0,53.....	0,29.....	0,34
Zinc.....	»	0,59.....	»	»
Antimoine....	5,09.....	0,25.....	8,39.....	5,46
Arsenic.....	3,74.....	6,23.....	1,17.....	3,41
Soufre.....	17,04.....	16,83.....	16,35.....	15,87
	100,15	99,70	100,30	100,45

Analyse. — Nous décrirons comme exemple l'analyse d'un échantillon de sulfure complexe, contenant du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, de l'argent, du plomb, du fer et du cuivre. Cet exemple suffira pour faire comprendre de quelle manière on doit conduire l'analyse des diverses espèces minérales qui contiennent de l'argent, de l'arsenic, de l'antimoine et du soufre.

Il faut faire deux séries d'opérations, l'une pour la détermination du soufre, l'autre pour les dosages des métaux et de l'arsenic.

Détermination du soufre. — On attaque par l'acide azotique 1 gramme du minéral porphyrisé; on étend d'eau; on ajoute de la potasse en excès, et on fait arriver un courant de chlore presque jusqu'à la saturation de l'alcali. Lorsque la partie insoluble est nettement rassemblée, on la lave longtemps par décantations. Dans les liqueurs décantées on cherche seulement à doser l'acide sulfurique.

Digitized by Google

On acidifie faiblement par l'acide chlorhydrique, on fait chauffer pour expulser le chlore ; on ajoute un peu d'acide tartrique ; on étend de beaucoup d'eau, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium. On purifie le précipité avec les précautions que nous avons recommandées dans notre premier volume ; on pèse le sulfate de baryte. Son poids permet d'obtenir pour le soufre une approximation bien suffisante.

Nous ferons observer que dans cette série d'opérations il est possible d'effectuer les dosages de l'arsenic, de l'antimoine et des métaux ; mais il vaut mieux diviser l'analyse en deux parties, toutes les fois qu'on peut disposer d'un poids assez grand du minéral.

Dosages de l'arsenic et des métaux. — On opère sur 1 gramme, et lorsque cela est possible sur 2 grammes du minéral porphyrisé. On l'attaque par l'acide chlorhydrique concentré, auquel on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique. Lorsque le minéral est complétement attaqué, on ajoute de l'acide tartrique, on étend de beaucoup d'eau, et on laisse le chlorure d'argent se rassembler. On lave le chlorure par décantations avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique et par l'acide tartrique.

Le chlorure d'argent, bien lavé, est mélangé de soufre libre ; il retient peut-être une certaine proportion de chlorure de plomb. On le traite par l'ammoniaque faible ; le chlorure d'argent se dissolvant presque immédiatement, on n'a pas à se préoccuper de l'action lente que l'ammoniaque peut exercer sur le soufre. Dès que le chlorure d'argent est dissous, on lave le soufre insoluble, d'abord avec de l'eau faiblement ammoniacale, ensuite avec de l'eau pure.

En examinant le soufre indissous, ou bien en le traitant par le sulfhydrate, on reconnaît aisément s'il est mélangé d'oxyde de plomb hydraté. Dans ce cas on doit traiter le soufre (ou le sulfure de plomb produit par le sulfhydrate) par l'acide chlorhydrique un peu concentré, et réunir la liqueur à celle qui contient les autres métaux.

Argent. Pour doser l'argent, on acidule par l'acide azotique la liqueur ammoniacale qui contient seulement le chlorure d'argent ; on pèse le chlorure avec les précautions précédemment indiquées.

Digitized by Google

Le traitement de la liqueur acide ne présente pas de difficultés spéciales : cette liqueur contient l'arsenic, l'antimoine, le plomb, le fer et le cuivre. On fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré ; on sature progressivement par l'ammoniaque les acides et l'hydrogène sulfuré ; on lave les sulfures insolubles par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

L'arsenic et l'antimoine sont dissous à l'état de sulfosels ; le cuivre, le plomb et le fer sont précipités à l'état de sulfures.

Arsenic et antimoine.

On détermine l'arsenic et l'antimoine en suivant la marche que nous avons tracée plusieurs fois : on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu ; on pèse sur un filtre préalablement taré le précipité de soufre, de sulfure d'arsenic et de sulfure d'antimoine. En opérant sur 1 gramme de ce précipité, on détermine le soufre. On calcule la somme des poids de l'arsenic et de l'antimoine.

On traite une autre partie du précipité par l'acide chlorhydrique un peu concentré, afin de dissoudre l'antimoine ; on précipite le métal à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, et on procède à l'évaluation de l'antimoine. L'arsenic est calculé par différence.

Plomb, cuivre et fer.

Le mode de traitement des sulfures insolubles dans le sulfhydrate dépend principalement des proportions relatives du plomb, du cuivre et du fer. Nous admettrons que le fer est en très-petite quantité.

On dissout les métaux en traitant les sulfures par l'acide chlorhydrique et en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, et on étend d'eau.

On précipite ainsi le cuivre et le plomb à l'état de sulfures : le fer reste seul dans la liqueur acide.

On expulse l'hydrogène sulfuré ; on sépare le soufre ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, et on précipite cet oxyde par l'ammoniaque ; on pèse le peroxyde de fer calciné.

On fait passer les sulfures de cuivre et de plomb dans une capsule de porcelaine ; on les traite par l'acide azotique et par l'acide sulfurique ; on évapore à sec et on fait chauffer progressivement au rouge sombre.

On traite le résidu par l'eau. La liqueur contient le sulfate de cuivre et un peu de sulfate de plomb ; on achève la séparation des deux métaux en traitant la liqueur par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque. On sépare le précipité, on le lave

Digitized by Google

assez longtemps pour lui enlever les sels ammoniacaux dont il est imprégné.

On fait passer dans une capsule pesée d'avance, le sulfate de plomb qui est resté insoluble dans l'eau et le précipité produit par l'ammoniaque ; on imprègne la matière d'acide sulfurique ; on fait de nouveau chauffer au rouge sombre, et on pèse le sulfate de plomb dans la capsule : d'après le poids du sulfate, on calcule avec assez d'exactitude la proportion du plomb.

On fait enfin, soit l'évaluation du cuivre d'après l'intensité de la coloration bleue de la liqueur ammoniacale, soit le dosage du métal à l'état de sulfure.

SÉLÉNIURES ET TELLURURE D'ARGENT.

Séléniures. — On admet deux séléniures d'argent : le séléniure $AgSe$, et le biséléniure $AgSe^2$. Ces deux espèces minérales sont extrêmement rares ; on n'a même publié aucune analyse exacte du biséléniure. Le séléniure cuivreux, *Eukairite*, a été mieux étudié. Ces minéraux sont tous inattaquables par les acides non oxydants, et facilement attaqués par l'acide azotique et par l'eau régale. On les distingue aisément des autres espèces minérales de l'argent par l'odeur de raifort qu'ils dégagent au chalumeau.

Séléniure $AgSe$. — Le protoséléniure n'a été rencontré que dans la mine de *Tilkerode* (Harz), en petits cubes parfaitement nets, en lamelles très-minces, en veinules à texture compacte ou grenue. Il est d'un gris très-foncé ; son éclat est métallique ; il est mou et se laisse couper au couteau ; sa densité est de 8,00.

L'analyse d'un échantillon a donné :

Argent	65,56
Plomb	4,91
Sélénium	29,53
	100,00

Biséléniure $AgSe^2$. — Le biséléniure n'a été trouvé qu'au Mexique, en petites tables hexagonales, dont les angles sont arrondis. Les recherches qualitatives auxquelles on a soumis quelques échantillons semblent prouver qu'il contient une proportion de sélénium plus grande que celle du protoséléniure ; mais l'existence des composés $AgSe^2$ n'est pas encore bien démontrée.

Digitized by Google

Eukairite. — Le séléniure double d'argent et de cuivre a été trouvé en petites masses à texture compacte, à *Skritherum* (Suède) ; le minéral est en veinules dans le calcaire spathique, et en fibres très-déliées, pénétrant dans toutes les fissures de la gangue calcaire.

Il est d'un blanc grisâtre, mou, facile à couper au couteau. L'analyse d'un échantillon a donné les nombres suivants :

Argent	38,93
Cuivre	23,05
Sélénium	26,00
Gangue	8,90
	96,88

Ces nombres conduisent à la formule $AgSe + Cu^2Se$.

Tellurure d'argent. — On n'a rencontré le tellurure d'argent que dans la mine de *Savodinsky* (Sibérie), et dans celles de *Nagyag* et *Retzbanya* (Transylvanie), dans des filons traversant les schistes talqueux, et contenant divers sulfures métalliques, notamment les pyrites de fer et de cuivre, et la blende noire.

Il se présente en masses à texture grenue ou cristalline, dans lesquelles on ne constate aucun clivage un peu net. Sa couleur est variable du gris de plomb au gris d'acier ; il a un certain éclat à la cassure fraîche. Il est mou, mais il se laisse couper au couteau plus difficilement que le sulfure d'argent ; sa densité varie de 8,30 à 8,90.

Nous citerons quelques-unes des analyses qui ont été publiées :

	Savodinsky.	Nagyag.	Retzbanya.
Argent	62,42	61,55	60,35
Or	»	0,69	1,60
Fer	0,24	»	0,15
Tellure	36,96	37,76	37,50
	99,62	100,00	99,60

D'après ces nombres, on doit représenter la composition du tellurure d'argent par la formule $AgTe$, qui répond à 62,80 pour 100 d'argent.

Nous ne décrirons pas l'analyse des séléniures et du tellurure ; nous avons donné dans notre premier volume des détails suffi-

Digitized by Google

sants sur la marche qu'il convient de suivre pour séparer des métaux, et pour doser le sélénium et le tellure.

CHLORURE. — BROMURE. — IODURE D'ARGENT.

Chlorure d'argent. — Le chlorure existe en faible proportion dans un très-grand nombre de filons; on ne l'a rencontré en masses un peu considérables que dans les mines de l'Amérique du Sud, du Mexique, de Sibérie, de Norwége, etc. Cette espèce minérale a fourni la plus grande partie de l'argent qui a été retiré des anciennes mines de *Guadal-canal* (Espagne).

Il se présente sous les aspects les plus divers : en petits cristaux cubiques ou octaédriques, disséminés avec la plus grande irrégularité dans des terres colorées en rouge par du peroxyde de fer, en noir ou en gris par des argiles bitumineuses; en petites masses concrétionnées ou cristallines, tapissant les géodes des filons; en veines ou en veinules nettement séparées des gangues terreuses et des matières métalliques qui accompagnent le chlorure d'argent dans les filons; en veines assez puissantes, à texture terreuse, contenant diverses matières intimement mélangées avec le chlorure d'argent.

Certains échantillons contiennent du peroxyde de fer hydraté à l'état de mélange presque régulier, et présentant la couleur et l'aspect du peroxyde de fer; on ne peut reconnaître la présence du chlorure d'argent que par la pesanteur, ou par des recherches qualitatives.

La couleur du chlorure d'argent exempt de tout mélange de matières étrangères et conservé à l'abri de la lumière, varie du gris perlé au vert pâle; elle passe rapidement au bleu violacé, au gris, au brun plus ou moins foncé, lorsque les échantillons ont été exposés à une lumière plus ou moins vive. L'éclat est résineux; la densité varie de 5,31 à 5,43.

Le minéral est très-tendre; il se laisse très-aisément couper au couteau. La composition et les propriétés chimiques sont celles du chlorure artificiel $AgCl$.

Bromure d'argent. — Le bromure accompagne assez fréquemment le chlorure; mais il est beaucoup moins abondant. Il se présente en petits cristaux isolés, dont la forme est le cube ou

Digitized by Google

l'octaèdre, ou en petites masses concrétionnées. La couleur varie du jaune verdâtre au vert d'herbe et au vert olive ; les échantillons deviennent promptement noirs à la lumière.

L'éclat est plus vif que celui du chlorure ; la densité varie de 5,80 à 6,00. La composition est celle que représente la formule A*g*B*r*. Les propriétés sont celles du bromure artificiel. Lorsque le minéral n'a pas été altéré par la lumière, on le dissout entièrement et facilement par l'ammoniaque.

Chlorobromure d'argent. — Dans les mines qui contiennent les deux espèces minérales dont nous venons de parler, on a rencontré de petites veinules à texture cristalline ou compacte, des cristaux cubiques ou octaédriques, contenant le chlorure et le bromure d'argent intimement mélangés ou combinés. Les analyses qui ont été faites ont constaté des rapports très-simples entre les proportions des deux composés de l'argent, ce qui a permis de représenter par des formules la composition de quelques cristaux. Les échantillons à texture compacte ne paraissent pas contenir de combinaisons définies du chlorure et du bromure.

Le chlorobromure est d'un vert plus ou moins foncé ; il a l'éclat résineux ; la densité varie de 5,31 à 5,81 ; il est facilement soluble dans l'ammoniaque lorsqu'il n'a pas été soumis à l'action de la lumière.

La proportion du chlorure d'argent, dans les cristaux les plus nets, est comprise entre 51 et 52 pour 100 ; dans les échantillons à texture compacte, elle varie entre des limites très-étendues.

Iodure d'argent. — L'iodure d'argent, dont la composition est représentée par la formule A*g*I*o*, existe en veinules dans plusieurs filons du Mexique, du Chili, etc. Il se présente en cristaux, en lamelles hexagonales, ou bien avec la texture compacte. Sa couleur varie du jaune au jaune verdâtre, et ne change que très-lentement à la lumière ; son éclat est résineux ; sa densité est de 5,504. Il est insoluble dans l'ammoniaque.

On a trouvé dans les mêmes filons le chlorure et l'iodure d'argent, mais on n'a pas encore signalé le mélange intime des deux espèces minérales.

Digitized by Google

AMALGAME D'ARGENT.

On connaît deux espèces minérales distinctes composées de mercure et d'argent; on leur attribue les formules Hg^2Ag, $HgAg^6$; la première est généralement désignée sous le nom d'*amalgame d'argent*, la seconde est nommée *Arquerite*.

Amalgame d'argent. — Ce minéral a été signalé dans plusieurs localités, notamment à *Moschellandsberg* (Palatinat), à *Rosenau* (Hongrie), à *Sala* (Suède), à *Almaden* (Espagne), etc. Il se présente en cristaux dérivant du cube, portant presque toujours de très-nombreuses modifications; les clivages imparfaits sont parallèles aux faces du dodécaèdre. Les cristaux sont d'un blanc d'argent ; ils ont l'éclat métallique ; leur densité est de 13,755; ils sont assez durs et s'écrasent sous le pilon.

Les analyses qui ont été faites n'ont pas donné des nombres constants pour les proportions des deux métaux; ainsi, on a trouvé dans trois échantillons provenant du Palatinat :

Argent. ...	36,50.....	29,65.....	25,00
Mercure...	63,50.....	70,35.....	75,00
	100,00	100,00	100,00

La formule Hg^2Ag répond à 34.80 pour 100 d'argent.

L'aspect des cristaux qui renferment une proportion plus faible d'argent démontre nettement la présence du mercure libre : les arêtes sont arrondies; on peut même quelquefois en exprimer un peu de mercure par une forte compression.

Arquerite. — Cet amalgame se présente en abondance dans les mines d'*Arqueros* (Chili) en cristaux, en lamelles ou en plaques remplissant les fissures d'une gangue barytique.

La forme des cristaux est l'octaèdre régulier. Le minéral a l'aspect de l'argent natif; il est assez tendre et se laisse couper au couteau; sa densité est de 10,85 ; il contient :

Argent.....	86,50
Mercure.....	13,50
	100,00

Digitized by Google

MINERAIS D'ARGENT.

La composition et la richesse des minerais argentifères présentent la plus grande diversité : la galène, les minerais de plomb carbonaté, le sulfure de cuivre, le cuivre gris, les minerais de cobalt et de nickel, la blende, le sulfure d'antimoine, contiennent fréquemment une proportion d'argent assez forte pour qu'il y ait lieu à extraire ce métal.

La limite inférieure de richesse, au-dessous de laquelle l'extraction de l'argent ne peut plus être faite avec économie, est variable avec la nature des minerais, avec les conditions locales des exploitations et des usines.

Minerais argentifères.

La galène, la blende, le sulfure de cuivre, le sulfure d'antimoine contiennent probablement l'argent à l'état de sulfure ; il est impossible de constater par des réactions chimiques l'état de combinaison de l'argent.

Dans plusieurs filons qui renferment en même temps de la blende et de la galène, la teneur en argent de la blende est plus élevée que celle de la galène. En étudiant ces gisements, on peut reconnaître assez facilement que les deux espèces minérales ne sont pas arrivées à la même époque. Il n'est pas encore possible de déduire des faits peu nombreux, observés jusqu'ici, des conclusions sur les affinités relatives du sulfure d'argent pour les sulfures de zinc et de plomb.

Les pyrites de fer contiennent rarement de l'argent ; elles contiennent plutôt de l'or. Les galènes argentifères accompagnées de pyrites et de sulfure d'antimoine donnent assez souvent de l'argent sensiblement aurifère.

Dans l'exploitation d'un certain nombre de filons contenant de la galène, de la blende et de la pyrite, on a constaté que la roche encaissante et les gangues terreuses sont notablement argentifères. La proportion de l'argent contenu dans les gangues et dans les roches est toujours trop faible pour qu'on puisse reconnaître à quel état chimique s'y trouve le métal précieux.

Le carbonate de plomb est ordinairement peu argentifère ; ces minerais contiennent probablement l'argent à l'état de carbonate, mais on n'a pas fait à cet égard des recherches suffisantes.

Les minerais de nickel et de cobalt contiennent quelquefois de l'argent natif, dont la présence peut être constatée par l'examen

Digitized by Google

minéralogique; en général, il est impossible de constater l'état chimique de l'argent. Il en est de même pour les cuivres gris.

Dans quelques cas particuliers, par exemple lorsqu'on trouve dans les mêmes filons des espèces minérales de l'argent, telles que le sulfure, le sulfo-arséniure ou le sulfo-antimoniure, il est permis d'admettre que les minerais de cobalt, de nickel et de cuivre contiennent l'argent au même état chimique. Les pyrites arsenicales sont plus fréquemment aurifères qu'argentifères.

Minerais d'argent. Nous désignerons sous le nom de *minerais d'argent* proprement dits les matières minérales qui contiennent l'argent sous différents états chimiques, et qui ne contiennent pas d'autre métal utilisable. Parmi les nombreux gisements exploités, les uns contiennent l'argent natif engagé dans du calcaire spathique, les autres renferment soit du sulfure d'argent, soit des composés plus complexes, tels que le sulfo-antimoniure, le séléniure, le tellurure, soit du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent.

Plusieurs filons contiennent, mais dans des parties différentes, presque toutes les espèces minérales de l'argent. La description complète des principaux gisements exploités ne peut pas trouver place dans un traité de docimasie; nous pouvons seulement citer quelques exemples de la richesse de divers minerais.

Minerais de sulfure d'argent. — Les plus beaux gisements de sulfure d'argent sont en Amérique. Au Mexique, aux mines de la compagnie de *Real del Monte*, le sulfure d'argent se présente en veines de plusieurs centimètres de puissance, séparées de la gangue quartzeuse ou feldspathique par des couches très-minces de pyrite de fer et de blende, ou bien en mouches et en veinules irrégulièrement disséminées dans les gangues. Le sulfure d'argent est mélangé de blende, de galène, de cuivre pyriteux, en proportion très-variable.

Le minerai est d'un gris foncé, presque noir; il n'a pas beaucoup d'éclat, même à la cassure fraîche; sa texture est grenue plutôt que cristalline. Le rendement, à l'essai, des échantillons choisis, préparés par cassage et triage, varie de 22 à 100 kilogrammes d'argent par tonne de minerai. L'argent extrait de ces minerais est très-peu aurifère.

En Californie, aux mines de *Felhattacup* (Colorado River), le sulfure d'argent mélangé de blende, de galène, de pyrite et d'or natif, forme des veinules dans la gangue quartzeuse et calcaire d'un filon

Digitized by Google

puissant. Ce minerai est presque noir; sa texture est grenue; il n'a qu'un faible éclat. Les échantillons provenant du cassage et du triage rendent à l'essai de 7 à 8 kilogrammes d'argent et de $1^k,40$ à $1^k,50$ d'or par tonne de minerai.

A la mine de *Burning Mascow* (Virginia), le sulfure d'argent est accompagné de cuivre pyriteux, de blende et de galène; les sulfures forment des veinules dans la gangue quartzeuse d'un filon puissant. Les minerais préparés par cassage et triage rendent à l'essai de 34 à 36 kilogrammes d'argent, et de 5 à 6 kilogrammes d'or par tonne.

A la mine *Mexican*, le sulfure d'argent est également accompagné de blende, de galène, de pyrites et d'or natif. Les minerais les plus riches, produits par le cassage et le triage, donnent à l'essai de 220 à 240 kilogrammes d'argent et de $0^k,500$ à $1^k,300$ d'or par tonne. La mine produit une quantité assez forte de minerais à la teneur de 60 kilogrammes d'argent et de 1 kilogramme d'or par tonne.

Après séparation des morceaux riches, la partie quartzeuse du gisement ne renferme que des mouches ou des veinules très-minces de sulfure d'argent; elle ne rend pas à l'essai plus de $0^k,500$ d'argent et $0^k,400$ d'or par tonne.

Minerais contenant des sulfures complexes, des sulfo-antimoniures, etc.—Les divers composés de l'argent contenant du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, du plomb, etc., sont répartis dans les filons de la même manière que le sulfure, en veines et en veinules renfermant divers minerais métalliques, mélangés irrégulièrement ou intimement avec les minéraux de l'argent. Ces derniers ne se présentent ordinairement à l'état de pureté que dans des géodes ou dans des veinules à texture cristalline.

La gangue terreuse des filons, séparée mécaniquement des minerais, ne contient que des mouches, et sa teneur en argent est toujours très-faible.

Les mines d'*Andreasberg* (Harz), de *Schemnitz* (Hongrie), d'*Annaberg* (Saxe), etc.; plusieurs mines du Mexique, du Pérou, du Chili, etc., ont fourni ou donnent encore des minerais préparés par cassage et triage, rendant à l'essai jusqu'à plus de 300 kilogrammes d'argent par tonne, tandis que les résidus du cassage, qui constituent la portion la plus considérable des minerais, rendent rarement à l'essai plus de 1 kilogramme d'argent par tonne.

Digitized by Google

L'argent retiré de ces minerais est assez fréquemment aurifère.

Minerais chlorurés. — Les minerais contenant du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent, sont souvent d'une très-grande richesse.

Dans les mines de l'Amérique du Sud et du Mexique, le chlorure, accompagné d'argent natif, se présente en veines et en veinules, engagées dans des gangues terreuses et ferrugineuses; les exploitations fournissent, par cassage et triage, des minerais rendant à l'essai jusqu'à 450 kilogrammes d'argent par tonne.

Mais la masse des minerais exploités est bien loin d'avoir une pareille richesse : le chlorure, le bromure, l'iodure d'argent, accompagnés souvent d'argent natif, de sulfure d'argent, d'argent rouge, etc., sont disséminés en grains irréguliers ou en veinules très-minces, dans des gangues terreuses, quartz, calcaire, argile, etc., plus ou moins colorées par de l'oxyde de fer, renfermant quelquefois de la calamine, du carbonate de plomb, des phosphates divers, de la galène, de la blende, de la pyrite de fer ou de cuivre.

La teneur de ces minerais est très-variable ; ils rendent à l'essai jusqu'à 4 ou 5 kilogrammes d'argent par tonne.

Dans certaines parties de la mine de *Huelgoet* (Bretagne), les *terres rouges* contiennent moins de 20 grammes d'argent aux 100 kilogrammes. La teneur moyenne des minerais de cette nature exploités au Mexique ne dépasse pas 200 grammes d'argent aux 100 kilogrammes.

Il n'est presque jamais utile de faire l'analyse des minerais d'argent : on constate aisément par l'examen minéralogique ou par des recherches qualitatives, la nature des gangues terreuses, et des sulfures métalliques ; on détermine le rendement en argent par la voie sèche. Ces renseignements suffisent ordinairement aux métallurgistes.

PRODUITS D'ART.

Nous dirons seulement quelques mots sur les produits d'art de l'argent. Les méthodes de traitement des minerais argentifères et des minerais d'argent sont trop compliquées pour que nous puissions entreprendre leur description ; d'ailleurs, la composition des divers produits qui sont obtenus dans la métalhurgie de l'argent peut toujours se déduire avec facilité de la nature des

Digitized by Google

minerais et du mode de traitement, et la teneur en argent est toujours déterminée par la voie sèche.

Les analyses de ces produits ne présentent d'intérêt que dans les études spéciales des divers procédés de traitement. Les ingénieurs qui entreprendront ces études trouveront dans les chapitres précédents tous les renseignements qui peuvent leur être nécessaires pour effectuer les analyses.

Nous ne parlerons que de l'argent métallique et des alliages d'argent et de cuivre.

Argent métallique. — Les principaux procédés de production de l'argent sont :

1° La coupellation des plombs argentifères, suivie du raffinage;

2° L'amalgamation, qui sépare l'argent ordinairement très-impur, combiné avec le mercure; ce dernier métal est expulsé par calcination ; l'argent obtenu doit être purifié par coupellation et par raffinage ;

3° La précipitation de l'argent par le cuivre métallique. On emploie ce procédé dans les ateliers dans lesquels on traite les alliages d'or et d'argent par l'acide sulfurique, qui dissout seulement l'argent ; on fait alors agir le cuivre sur une liqueur sulfurique assez fortement acide. On l'emploie également dans les procédés de traitement des minerais et des mattes argentifères, par chloruration et par sulfatisation (procédés Augustin et Ziervogel) : le cuivre très-divisé, produit ordinairement par cémentation, agit alors sur des dissolutions neutres ou presque neutres, contenant le chlorure d'argent dissous dans du chlorure alcalin, ou du sulfate d'argent accompagné dans la dissolution de sulfate de cuivre et d'autres sulfates métalliques.

1° *Argent produit par la coupellation des plombs d'œuvre.* — Les plombs d'œuvre soumis à la coupellation sont tantôt très-purs, tantôt plus ou moins impurs.

Ainsi les plombs qui sont produits par le pattinsonage ne contiennent ordinairement que du plomb et de l'argent : ils donnent à la coupellation de l'argent brut, qui renferme seulement une faible proportion de plomb combiné ou de litharges interposées. Le raffinage (fusion lente et prolongée dans une atmosphère oxydante, avec ou sans addition de réactifs oxydants) produit aisément de l'argent presque rigoureusement pur.

Digitized by Google

Les plombs d'œuvre qui n'ont pas passé à la cristallisation contiennent fréquemment de l'antimoine et du cuivre ; une partie de ces métaux se retrouve dans l'argent brut. Le raffinage enlève assez bien l'antimoine, mais laisse presque toujours un peu de cuivre dans l'argent.

On ne fait jamais l'analyse de l'argent brut ou de l'argent raffiné ; on constate par des recherches qualitatives très-simples la nature des métaux étrangers, et on détermine exactement la teneur en argent.

Recherches qualitatives.

On doit chercher si l'échantillon proposé contient du plomb, du cuivre, de l'arsenic et de l'antimoine. On attaque par l'eau régale chlorhydrique environ 3 grammes de l'argent réduit en limaille ; on ajoute un peu d'acide tartrique ; on étend de beaucoup d'eau ; on sépare le chlorure d'argent par filtration.

On sature les acides par l'ammoniaque, et on ajoute un peu de sulfhydrate ; dans le précipité de sulfures, lavé avec de l'eau chargée de sulfhydrate, on cherche le plomb et le cuivre ; l'arsenic et l'antimoine se trouvent dans la dissolution.

On dissout le plomb et le cuivre en traitant les sulfures par l'acide chlorhydrique, avec addition de quelques gouttes d'acide azotique ; on sépare le soufre ; on traite la liqueur par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque. La présence du plomb est démontrée par la formation d'un précipité blanc ; celle du cuivre est mise en évidence par la coloration bleue de la liqueur ammoniacale.

Pour chercher l'antimoine et l'arsenic qui sont en dissolution dans le sulfhydrate, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu. Le précipité contient ordinairement trop de soufre pour qu'on puisse reconnaître, à son aspect, la présence des sulfures d'arsenic et d'antimoine. Il faut laver le précipité par décantations, le traiter par un peu d'acide chlorhydrique concentré, séparer la liqueur acide par décantation, y ajouter un peu d'acide tartrique. En faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide, préalablement étendue d'eau, on distingue très-aisément la précipitation d'une quantité très-faible de sulfure d'antimoine.

La recherche de l'arsenic est un peu plus longue, et on se dispense presque toujours de la faire, parce que l'argent contient très-rarement une proportion appréciable d'arsenic.

Digitized by Google

On doit d'abord laver par décantations, avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide tartrique, le soufre qui n'a pas été attaqué par l'acide chlorhydrique, et achever ensuite le lavage avec de l'eau pure. On attaque le soufre par un peu d'eau régale, on étend d'eau, et on filtre ; on ajoute dans la liqueur acide environ 0gr,25 de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique ; on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque ; le précipité bien lavé est traité par l'acide sulfurique, et le liquide acide est enfin essayé dans l'appareil de Marsh.

Lorsque cette expérience donne des taches sensibles sur la porcelaine, il ne faut jamais négliger de s'assurer que ces taches sont produites par l'arsenic, et qu'elles ne sont pas dues à une petite quantité d'antimoine, qui n'aurait pas été dissoute par l'acide chlorhydrique.

On détermine assez fréquemment la proportion de l'argent par voie sèche, en passant à la coupelle 1 gramme de l'argent proposé avec une quantité de plomb variable, suivant le degré probable d'impureté du métal, de 0gr,25 à 1 gramme. **Détermination de l'argent.**

Le poids du bouton ne donne pas un résultat très-exact, car on perd un peu d'argent dans la coupellation ; les pertes dépendent de la quantité de plomb ajoutée et de la température plus ou moins élevée à laquelle la coupellation est faite. Chaque opérateur doit dresser, par de longues séries d'expériences, des tables de correction qui lui permettent de fixer avec quelque certitude la teneur réelle de l'argent proposé d'après le poids du bouton donné par la coupellation.

On détermine avec plus d'exactitude la teneur en argent, en procédant par voie humide.

Lorsque l'échantillon proposé ne renferme pas d'antimoine, on en dissout 1 gramme dans l'acide azotique, et on emploie la méthode des liqueurs titrées, que nous avons décrite précédemment.

Lorsque l'argent contient de l'antimoine il faut procéder d'une manière différente, et peser le chlorure d'argent. On attaque par l'eau régale 1 gramme de l'argent réduit en limaille ; on ajoute un peu d'acide tartrique ; on étend de beaucoup d'eau. L'argent seul est insoluble à l'état de chlorure ; on pèse ce composé avec les précautions indiquées dans le paragraphe précédent.

Le poids du chlorure ne permet pas de calculer très-rigoureusement la proportion de l'argent ; d'un côté, le chlorure n'est

Digitized by Google

pas rigoureusement insoluble dans une liqueur contenant de l'acide chlorhydrique et divers chlorures, bien que cette liqueur soit très-étendue; d'un autre côté, la pesée du chlorure d'argent présente toujours un peu d'incertitude.

La méthode par liqueurs titrées donne la teneur à moins de 1 milligramme; la pesée du chlorure d'argent permet de fixer la teneur à peine à 2 milligrammes près. Par la voie sèche, l'erreur peut s'élever à 3 et même à 4 milligrammes.

2° *Argent produit par amalgamation.* — L'argent brut obtenu par distillation de l'amalgame est généralement assez impur; la nature et la proportion des corps étrangers qu'il renferme dépendent de la composition des minerais et du mode de traitement.

Nous citerons comme exemples les analyses de trois échantillons : le premier est l'argent brut obtenu à Freyberg par les anciens procédés de traitement ; les deux autres proviennent de l'usine de *Huelgoet* (Bretagne).

	Freyberg.	Huelgoet.	
Argent	79,25	94,50	93,65
Cuivre	17,10	4,10	6,10
Plomb	0,80	0,15	0,15
Nickel	0,30	»	»
Antimoine	0,45	»	»
Arsenic	0,50	»	»
Soufre	0,10	0,25	»
	98,50	99,00	99,90

Dans d'autres échantillons provenant de différentes usines on a trouvé, en outre, du fer, du zinc et du mercure.

On voit d'après cela que l'analyse de ce produit d'art doit être conduite comme celle des sulfures complexes. Le dosage le plus important est celui de l'argent ; mais la détermination approchée des métaux étrangers offre un intérêt assez grand, car les difficultés de l'affinage et du raffinage dépendent beaucoup de la nature et de la proportion de ces métaux.

L'affinage et le raffinage sont faits par des méthodes que nous ne pouvons pas décrire ici ; ces opérations donnent de l'argent presque pur, au titre de 997 à 998 millièmes, contenant encore un peu de cuivre et de plomb, et plus rarement de l'antimoine.

L'examen au laboratoire de l'argent raffiné doit être conduit comme nous l'avons indiqué pour l'argent produit par coupella-

Digitized by Google

tion : on détermine aussi exactement que possible la proportion de l'argent; on constate la présence des autres métaux sans chercher à les évaluer.

3° *Argent obtenu par précipitation.* — L'argent précipité par le cuivre, lavé avec les soins convenables, contient toujours une proportion très-notable de cuivre, très-irrégulièrement réparti dans le précipité métallique. On se rend aisément compte de cette irrégularité en remarquant que l'argent retient seulement à l'état de mélange les grains ou fragments de cuivre qui n'ont pas été utilisés pour la précipitation.

L'argent brut produit dans les méthodes Augustin et Ziervogel contient en outre du plomb, de l'antimoine et de l'arsenic. Ces corps étrangers sont répartis dans l'argent avec beaucoup d'irrégularité; il est, par suite, très-difficile de prélever un échantillon moyen; aussi fait-on bien rarement l'analyse complète de l'argent brut produit par précipitation.

Ce produit est affiné par coupellation; l'opération donne de l'argent dont le degré de pureté est analogue à celui de l'argent provenant de la coupellation des plombs d'œuvre; le raffinage produit ensuite de l'argent à très-peu près pur.

Nous n'avons rien à ajouter à ce que nous avons dit précédemment pour l'examen au laboratoire de l'argent affiné, et de l'argent raffiné.

Alliages d'argent et de cuivre. — Les alliages les plus importants sont ceux qui sont employés pour les monnaies, pour les couverts, pour la vaisselle, pour les bijoux, et pour la soudure.

En France les titres de ces divers alliages sont les suivants :

Monnaies.....	Argent. 900.....	Cuivre.....	100
Bijoux.....	800.....	—	200
Vaisselle.....	950.....	—	50
Soudure.....	de 880 à 670	—	de.. 120 à 330

Ces alliages sont presque toujours préparés avec des métaux très-purs; ils ne contiennent que des traces de métaux étrangers. Ils sont entièrement solubles dans l'acide azotique.

Ils ne sont jamais d'une homogénéité parfaite, ce qui oblige à prendre des précautions spéciales pour prélever les prises d'essai qui doivent être soumises aux opérations analytiques.

Digitized by Google

L'examen d'un alliage au laboratoire peut être fait par divers procédés :

1° On évalue l'argent en se servant de liqueurs titrées, et en suivant la marche que nous avons tracée dans le paragraphe précédent ; le cuivre est alors déterminé par différence ;

2° On attaque par l'acide azotique ; on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique ; on pèse le chlorure d'argent ; on évalue le cuivre par différence, ou bien on pèse ce métal à l'état de sulfure Cu^2S ;

3° On passe l'alliage à la coupelle avec une proportion convenable de plomb ; on pèse l'argent métallique, qui reste seul dans la coupelle ; le cuivre est déterminé par différence.

Le premier de ces trois procédés est le plus simple, et en même temps le seul qui donne rigoureusement la proportion de l'argent ; les deux autres procédés ne permettent pas de fixer le titre avec une certitude suffisante.

On emploie très-fréquemment des objets en cuivre rouge ou en laiton, recouvert d'une couche très-mince d'argent par des procédés divers. Ces objets ne peuvent pas être examinés utilement au laboratoire. Il est impossible d'apprécier par l'analyse l'épaisseur et l'adhérence de la couche d'argent; on pourrait seulement déterminer la composition du métal ou de l'alliage qui a été recouvert d'argent; cette détermination ne présente généralement aucun intérêt.

§ 4. — Essais par la voie sèche.

On essaye par la voie sèche les minerais et les produits d'art les plus divers ; on parvient presque toujours à obtenir pour l'argent une détermination suffisamment exacte. Cependant les pertes qui sont faites dans les essais sont plus grandes que celles du traitement métallurgique, et, dans toute usine bien dirigée, le rendement des minerais est plus élevé que la teneur calculée d'après les essais.

Les pertes d'argent sont variables dans bien des circonstances différentes ; mais elles n'augmentent pas, en valeur absolue, proportionnellement à la teneur des matières essayées : les résultats

Digitized by Google

sont relativement bien plus exacts pour les matières riches que pour les matières pauvres.

Pour les alliages, pour les minerais très-riches, on détermine fréquemment l'argent par la voie humide, qui donne des résultats plus rigoureux; pour les minerais et produits d'art pauvres en argent, la voie sèche est seule applicable; elle permet de peser, sous forme de bouton, l'argent contenu dans des matières très-pauvres, dans lesquelles on ne pourrait même pas constater, par voie humide, la présence du métal.

Considérons d'abord les divers minerais et produits d'usines qui renferment une faible proportion d'argent. L'essai est divisé en deux parties :

Dans la première, on cherche à concentrer la totalité de l'argent dans un culot de plomb presque pur et d'un poids convenable.

Dans la seconde, on isole l'argent du plomb par coupellation.

Après avoir pesé le bouton d'argent on doit toujours chercher s'il renferme une quantité d'or appréciable.

PRODUCTION DU CULOT DE PLOMB.

On emploie des procédés différents pour concentrer l'argent dans un culot de plomb; nous décrirons les principaux procédés, en prenant pour exemples les minerais qui se présentent le plus fréquemment, et nous indiquerons les raisons pour lesquelles on doit modifier les opérations suivant la nature et suivant la pauvreté des minerais.

Pour faire comprendre l'utilité de ces modifications, nous présenterons d'abord quelques observations sur la coupellation.

Le plomb ne passe bien à la coupelle que s'il est à peu près pur; la perte d'argent faite dans la coupellation augmente beaucoup avec le poids du culot de plomb. On doit donc chercher à obtenir un culot de plomb, qui ne contienne pas une proportion notable de corps étrangers, notamment de fer, de zinc, d'étain, d'antimoine, d'arsenic, de cuivre, de nickel et de cobalt. Le poids du culot ne doit pas dépasser 25 grammes, excepté dans des cas exceptionnels que nous signalerons. On cherche même à obtenir, pour la plupart des minerais, un culot dont le poids soit de 10 à 15 grammes. Il n'y a du reste aucune règle fixe à poser en géné-

Digitized by Google

ral; lorsqu'on a l'habitude de faire des essais on reconnaît aisément quel poids de plomb il faut chercher à obtenir pour un minerai donné.

Minerais de plomb. — Nous distinguerons :

1° Les minerais assez riches et purs ;

2° Les minerais plus ou moins riches, contenant de la blende, du sulfure d'antimoine, du cuivre gris, du cuivre pyriteux, etc. ;

3° Les minerais très-pauvres, et les matières presque stériles telles que les produits de la préparation mécanique des minerais ;

4° La litharge.

1° *Minerais riches et purs.* — Nous désignons sous ce nom tous les minerais et tous les produits d'usines, oxydés, carbonatés, sulfurés, etc., qui peuvent donner à l'essai, fait sur 20 ou 25 grammes, un culot pesant plus de 5 grammes, ne contenant qu'une proportion très-faible d'arsenic, d'antimoine, de cuivre, de nickel.

On traite ces minerais et produits comme nous l'avons exposé dans le chapitre précédent ; on conduit l'opération de manière à obtenir le plus fort rendement en plomb, et en même temps de telle manière que la scorie ne renferme pas de sulfures métalliques ou de sulfures alcalins.

Ces deux conditions n'ont pas la même importance.

On cherche à obtenir le plus fort rendement en plomb seulement afin de pouvoir calculer la teneur en argent du plomb aussi bien que celle du minerai. Il est essentiel de ne pas obtenir des scories contenant des sulfures, parce que ces composés retenant une fraction de l'argent, le culot de plomb ne renferme pas la totalité de l'argent.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, lorsque, d'après la nature des minerais ou produits d'usines, le mode d'essai qui donne le maximum de rendement en plomb oblige à laisser des sulfures dans les scories, il faut faire deux essais, l'un pour plomb, l'autre pour argent ; dans ce dernier, on s'attache principalement à obtenir des scories exemptes de sulfures ; le plomb obtenu dans ce second essai doit être seul coupellé. La comparaison des résultats obtenus dans les deux essais permet de calculer la teneur en argent de la matière proposée et celle du plomb.

2° *Minerais riches et impurs.* — Les minerais tels que la galène mélangée d'une forte proportion de blende, de sulfure d'anti-

Digitized by Google

moine, de cuivre gris, de cuivre pyriteux, etc., les minerais oxydés qui contiennent beaucoup d'acide antimonique, d'oxyde d'antimoine et d'acide arsénique, ne rendent que très-difficilement, à l'essai, du plomb assez pur pour être coupellé, ou bien le culot de plomb obtenu à l'essai ne contient qu'une partie du plomb et de l'argent que renferment les minerais.

Pour déterminer l'argent, on doit traiter ces minerais comme nous l'indiquerons pour la blende, pour le sulfure d'antimoine, etc., qui ne contiennent pas de plomb.

3° *Minerais très-pauvres.* — En faisant l'essai pour plomb d'un minerai très-pauvre, suivant les indications données dans le chapitre précédent, on perd une proportion très-grande du plomb ; le culot obtenu ne donne pas, même approximativement, le rendement en plomb du minerai ; la majeure partie, mais non pas la totalité de l'argent, se concentre dans le culot ; en coupellant le plomb, on n'arrive, par la pesée du bouton d'argent, à aucun résultat certain pour la teneur du minerai ; le poids du bouton d'argent est toujours trop faible.

La perte d'argent est en général beaucoup moins grande que celle de plomb, en sorte que, si on compare le poids de l'argent à celui du plomb, on trouve une teneur beaucoup trop grande pour le plomb d'œuvre. On ne doit chercher à déterminer que la teneur en argent du minerai lui-même.

On opère de la manière suivante :

On mélange intimement 100 grammes du minerai proposé avec 100 grammes de litharge très-pauvre en argent (ou de litharge dont le rendement en argent a été préalablement déterminé), avec 50 grammes de carbonate de soude, ou de borax, suivant la nature des gangues.

On fait chauffer jusqu'à fusion tranquille dans un creuset de terre un peu grand. On laisse refroidir le creuset jusqu'au moment où les matières ne sont plus qu'en fusion pâteuse ; on étend à leur surface une couche de litharge mélangée de charbon, 15 grammes de litharge et $0^{gr},60$ de charbon pulvérisé.

On fait chauffer au rouge, et on remue les matières avec une lame de fer. On répète au moins une fois ces opérations, refroidissement, addition d'un mélange de litharge et de charbon, réchauffement. On retire la lame de fer ; on donne un coup de

Digitized by Google

feu pendant quatre ou cinq minutes, afin de rendre les scories parfaitement fluides ; on laisse refroidir.

On casse le creuset lorsqu'il est froid. Le culot de plomb, qu'on obtient ainsi, pèse ordinairement de 20 à 25 grammes, et il contient à très-peu près tout l'argent du minerai ; il est assez pur pour passer aisément à la coupelle.

Dans la première partie de l'opération, fusion du minerai avec de la litharge et des réactifs alcalins, les gangues passent dans une scorie plombeuse très-fluide ; il ne se sépare du plomb métallique que par des réactions secondaires, par exemple, par l'action de la galène[1] sur la litharge. Cette quantité de plomb est généralement trop faible pour réunir la totalité de l'argent.

Dans la seconde partie de l'opération, le plomb métallique qui est produit par l'action du charbon sur la litharge traverse en gouttelettes toute la masse de la scorie et à deux reprises au moins ; la scorie ne contenant que des matières oxydées, le contact intime du plomb amène tout l'argent à l'état métallique, et le culot de plomb se trouve contenir tout l'argent.

Il est utile de laisser refroidir le creuset avant chacune des additions de litharge et de charbon, d'abord, pour ralentir le passage des gouttelettes de plomb dans la scorie, ensuite pour éviter le boursouflement qui a lieu lorsque le mélange de la litharge et du charbon est introduit dans le creuset trop chaud.

Nous avons conseillé d'employer 15 grammes de litharge et $0^{gr},60$ de charbon pour chacune des additions ; on doit quelquefois employer un poids moins fort soit de l'oxyde métallique soit du réductif. Par exemple, lorsqu'on essaye un minerai contenant de 4 à 5 pour 100 de galène, la réaction de la litharge sur le sulfure produit déjà, dans la première partie de l'opération, plusieurs grammes de plomb, et la scorie ne retient qu'une très-faible quantité d'argent ; il suffit de produire dans la seconde partie de l'essai de 8 à 10 grammes de plomb en deux fois ; on doit employer pour chacune des additions de litharge et de charbon, seulement de 10 à 12 grammes de litharge et $0^{gr},30$ de charbon.

Dans quelques laboratoires on remplace le mélange de litharge et de charbon par une feuille de plomb, pesant de 5 à 10 gram-

[1] Ceci s'applique seulement aux minerais pauvres contenant de la galène, et aux produits presque stériles de la préparation mécanique de la galène.

Digitized by Google

mes, à laquelle on donne à peu près la forme de la section intérieure du creuset. L'effet produit est analogue, mais moins certain : il arrive presque toujours que la feuille de plomb, en fondant presque instantanément, donne une seule veine de métal qui traverse rapidement la scorie ; il n'y a pas contact intime du plomb avec la scorie.

On peut modifier un peu le procédé d'essai que nous venons de décrire.

On mélange intimement 100 grammes de minerai, 100 grammes de litharge, 50 grammes de borax ou de carbonate de soude, et de $0^{g},50$ à 1 gramme de charbon. On fait chauffer le mélange jusqu'à fusion tranquille ; on laisse ensuite le creuset se refroidir lentement ; on le casse, et on nettoie le culot de plomb. Le métal obtenu est à peu près pur, et contient tout l'argent du minerai.

On peut faire varier presque à volonté le poids du culot de plomb, en augmentant ou en diminuant la quantité de charbon dans le mélange, suivant la proportion des sulfures contenus dans le minerai.

En conduisant ainsi l'opération, on est exposé à un boursouflement un peu vif lorsque le feu n'est pas réglé avec la lenteur convenable : c'est là une difficulté qu'il est facile de surmonter, car le boursouflement n'est pas plus vif que dans la plupart des essais par la voie sèche ; on parvient aisément à l'apaiser en remuant les matières avec une lame de fer.

4° *Litharges.*—L'essai pour argent des litharges offre une difficulté spéciale : on n'obtient la totalité de l'argent dans le culot de plomb qu'en opérant la réduction complète de la litharge ; le culot de plomb est alors d'un poids considérable, et les pertes d'argent dans la coupellation sont très-fortes.

Des expériences précises ont démontré qu'on obtient un bouton d'argent plus fort en ne réduisant qu'une fraction de l'oxyde de plomb, bien que le culot de plomb ne contienne certainement pas la totalité de l'argent.

On opère sur 100 grammes de litharge porphyrisée. On la mélange avec 1 gramme de charbon réduit en poussière très-fine, et avec 25 grammes de borax préalablement fondu. On fait chauffer dans un creuset de terre jusqu'à fusion tranquille ; il ne se produit pas de vif boursouflement, et on peut conduire le feu avec plus de rapidité que dans les essais des minerais.

Digitized by Google

En moins de vingt minutes la réduction partielle de la litharge est terminée, la scorie est parfaitement fluide. On retire le creuset du feu ; lorsqu'il est refroidi on le casse, et on nettoie comme à l'ordinaire le culot de plomb. Son poids varie entre 24 et 28 grammes : le plomb contient environ les trois quarts de l'argent de la litharge proposée.

On constate la proportion d'argent qui est ainsi perdue dans l'essai, en traitant la scorie qui contient la majeure partie de l'oxyde de plomb. On la pulvérise, on la mélange avec 0^{g},60 de charbon, et on fond de nouveau au creuset de terre ; le second culot de plomb, passé à la coupelle, donne un bouton d'argent qui pèse à peu près le quart du poids du bouton donné par le premier culot.

La scorie du second essai retient même encore un peu d'argent ; en la fondant avec un peu de charbon, et en coupellant le plomb, on obtient encore un bouton d'argent très-petit, mais visible.

Si on fond la litharge avec du borax et avec la quantité de charbon capable de produire la réduction totale de l'oxyde de plomb, on obtient un culot dont le poids dépasse 80 grammes, et qui contient tout l'argent de la litharge. La coupellation de ce culot donne un bouton d'argent qui pèse moins que celui qu'on obtient en coupellant le plomb provenant de la réduction partielle. Ces observations ont été faites par plusieurs opérateurs très-habiles, pour des litharges de teneurs très-différentes.

Il en résulte que pour obtenir une détermination à peu près exacte pour l'argent, il faudrait procéder par réductions partielles successives de la litharge elle-même et des scories, et coupeller séparément les culots de plomb. Ces opérations sont très-longues ; on ne fait qu'une seule fusion, en employant la quantité de charbon qui peut donner de 25 à 30 pour 100 de plomb ; on sait d'avance que le poids du bouton d'argent sera trop faible, et qu'il faudra l'augmenter d'environ un tiers pour obtenir approximativement la teneur de la litharge proposée.

Observations. — Dans les essais d'un assez grand nombre de matières argentifères, on emploie un poids considérable de litharge, soit comme fondant, soit comme réactif ; la plus grande quantité de l'argent de la litharge passe dans le culot de plomb, en même temps que l'argent provenant de la matière proposée.

Digitized by Google

Il est quelquefois important de tenir compte de la fraction du bouton d'argent qui doit être attribuée à la litharge.

Le seul moyen d'arriver à faire à peu près exactement la correction est le suivant : on a employé, pour l'essai de la matière proposée, un poids A de litharge ; l'essai a produit un culot de plomb pesant P ; la coupellation a donné un bouton d'argent pesant p. On fond séparément au creuset de terre un poids A de la même litharge, avec une proportion convenable de borax et avec une quantité de charbon telle, qu'on obtienne un culot de plomb dont le poids diffère très-peu de P ; on coupelle le culot ; soit p' le poids du bouton d'argent.

On peut admettre que dans les deux opérations les mêmes fractions de l'argent contenu dans la litharge ont passé dans le plomb, et ont été perdues dans la coupellation ; la différence $(p-p')$ représente donc assez approximativement l'argent de la matière proposée.

On se dispense presque toujours de ce second essai : on détermine une fois pour toutes l'argent de la litharge, en opérant sur 100 grammes, en produisant un culot de plomb pesant de 25 à 30 grammes ; on pèse le bouton d'argent. On calcule d'après le nombre ainsi obtenu le poids p' d'argent que donnerait le poids A de litharge, employé dans l'essai de la matière proposée.

De quelque manière qu'on s'y prenne, la correction laisse toujours beaucoup à désirer ; la litharge contient fréquemment de petites grenailles de plomb plus argentifère que la litharge elle-même ; deux poids égaux de la même litharge ne donnent pas la même quantité d'argent.

Nous ferons observer en outre que les pertes inévitables dans les essais dépassent ordinairement de beaucoup la faible quantité d'argent qui est introduite par le réactif, et qu'il convient assez souvent de ne pas faire de correction au poids du bouton d'argent obtenu.

Nous ne poserons aucune règle à cet égard : on reconnaît aisément, d'après la nature et la richesse des matières essayées, les cas où il faut tenir compte de l'argent de la litharge, et ceux dans lesquels la correction ne doit pas être faite.

• Blende — Pyrite de fer. — Pour réunir dans un culot de plomb l'argent contenu dans les blendes et dans les pyrites de

Digitized by Google

fer, accompagnées d'une proportion plus ou moins forte de gangues terreuses, on peut suivre plusieurs procédés :

1° Griller de manière à expulser à peu près la totalité du soufre ; fondre le minerai grillé avec du carbonate de soude, du borax, de la litharge, et avec une quantité de charbon capable de produire un culot de plomb pesant de 15 à 20 grammes ;

2° Fondre le minerai non grillé avec du carbonate de soude, du borax, du nitre et de la litharge, en faisant varier la proportion du nitre de telle sorte que la réaction de la litharge sur les sulfures donne environ 20 grammes de plomb ;

3° Fondre le minerai avec du carbonate de soude, du borax, de la litharge, et du nitre en faible excès ; ajouter ensuite un mélange de litharge et de charbon ;

4° Séparer par voie humide l'argent à l'état de chlorure ; fondre ensuite ce chlorure avec de la litharge, du carbonate de soude et du charbon. Nous décrirons cette dernière méthode sous le nom de *procédé mixte*.

1° *Grillage et fusion avec de la litharge et du charbon.* — Les blendes et surtout les pyrites étant rarement riches en argent, on doit, en général, opérer sur un poids un peu fort, sur 25 et même sur 50 grammes.

On place le minerai pulvérisé dans un *têt* en terre réfractaire, peu profond, et d'un diamètre assez grand pour que l'épaisseur du minerai n'atteigne pas $0^{m},01$; la face intérieure du têt est enduite de *sanguine,* dans le but de prévenir l'adhérence du minerai à la terre réfractaire.

On fait chauffer très-lentement au rouge sombre, dans une atmosphère oxydante, sur un feu de charbon ou sous le moufle ; on remue presque continuellement avec une tige de fer recourbée, dans le but d'amener toutes les parties du minerai au contact des gaz oxydants.

Il faut conduire le grillage de manières différentes pour la blende et pour la pyrite.

Blende. Pour la blende, on n'a pas à craindre l'agglomération ; on doit prévenir, autant que possible, la formation du sulfate de zinc. On obtient ce résultat en limitant l'action oxydante pendant les premières heures du grillage. On réussit très-bien dans un four de calcination ; car en tassant un peu le charbon, on enveloppe le têt d'une atmosphère très-peu oxydante ; l'accès de

Digitized by Google

l'air est déterminé principalement par le mouvement de la tige de fer ; on peut le régler à peu près à volonté. Le soufre est presque entièrement expulsé après trois heures de grillage au rouge sombre, et il ne se produit qu'une très-faible proportion de sulfates.

On s'assure que le minerai ne donne plus d'odeur appréciable d'acide sulfureux ; on porte le têt sous un moufle, chauffé au rouge vif, on met la porte en place, et on fait chauffer aussi fortement que possible pendant une heure : le grillage est alors terminé.

Lorsqu'on est obligé d'effectuer toute l'opération sous le moufle, il faut chauffer au rouge sombre seulement pendant trois heures, en recouvrant partiellement le têt d'un couvercle en terre, et en plaçant à l'entrée du moufle quelques charbons. De temps en temps on enlève le couvercle et on écarte les charbons pour remuer le minerai avec la tige de fer.

Lorsque le minerai n'émet plus d'acide sulfureux, ce qui a lieu généralement après trois heures d'oxydation ménagée, on retire le couvercle et les charbons, on ferme le moufle, et on pousse le feu au rouge vif pendant une heure.

Le grillage de la pyrite offre une difficulté spéciale : ce minerai a une grande tendance à s'agglomérer dans les premiers moments de l'oxydation. On prévient l'agglomération en ne faisant chauffer le têt qu'avec une extrême lenteur, en limitant l'action oxydante, et en remuant constamment avec la tige de fer. Pyrite.

On réussit mieux à graduer l'élévation de la température en opérant sous le moufle ; mais il est plus facile de limiter l'accès de l'air et de remuer la matière en plaçant le têt sur un feu de charbons bien tassés. Dans tous les cas, lorsque le minerai s'est aggloméré, il faut le retirer du feu, le laisser refroidir, et écraser les grumeaux avec un pilon ; on recommence ensuite le grillage avec les mêmes précautions.

Après une heure de feu, la majeure partie du soufre étant brûlée, on n'a plus autant à craindre l'agglomération ; on porte le têt au rouge sombre, sous le moufle, en laissant l'air arriver en excès sur le minerai. L'oxydation fait alors des progrès très-rapides, et en moins d'une heure tout dégagement d'acide sulfureux a cessé. La matière contient une certaine proportion de sulfate de peroxyde de fer ; on cherche à décomposer ce sulfate

Digitized by Google

en faisant chauffer au rouge vif pendant une heure : le grillage est terminé ainsi en trois heures au plus.

Cette première partie des opérations est longue et pénible, et ce n'est pas le seul reproche qu'on ait à lui faire : le grillage fait toujours perdre une proportion très-notable de l'argent. Le traitement du minerai grillé présente d'assez grandes difficultés qui occasionnent presque toujours de nouvelles pertes d'argent.

On mélange le minerai grillé avec les fondants alcalins qui sont nécessaires pour la scorification des oxydes métalliques et des gangues. Il s'agit d'amener à l'état de fusion parfaite une scorie contenant un poids considérable d'oxydes de zinc et de fer ; il faut employer au moins deux parties de carbonate de soude et deux parties de borax.

On ajoute 100 grammes de litharge et une quantité de charbon variable avec la nature du minerai ; pour la blende, 1 gramme de charbon suffit ordinairement ; pour la pyrite, il faut employer jusqu'à 4 grammes de charbon.

On introduit le mélange dans un grand creuset, qui doit être rempli seulement jusqu'à la moitié de sa hauteur ; on met à la surface une couche mince de carbonate de soude.

On fait chauffer très-lentement jusqu'à fusion tranquille. Lorsqu'il se produit un boursouflement un peu vif, on cherche à l'apaiser en remuant les matières avec une lame de fer, qu'on laisse alors dans le creuset jusqu'à la fin de l'opération. Il faut au moins une demi-heure pour amener les matières en pleine fusion. Lorsque ce résultat est atteint, on donne un coup de feu de quelques minutes seulement ; on retire la lame de fer, et on laisse refroidir lentement.

On casse le creuset lorsqu'il est froid ; on examine la scorie, et on nettoie le culot.

L'essai est manqué lorsque la scorie renferme des grenailles, ce qui arrive assez fréquemment, ou bien lorsque le culot de plomb a un poids très-faible. On ne s'astreint pas à recommencer l'essai lorsque le poids du culot est trop fort (plus de 30 grammes), bien qu'on soit certain de perdre une proportion appréciable de l'argent pendant la coupellation ; les opérations sont tellement longues qu'on hésite à les recommencer toutes les fois que cela n'est pas absolument nécessaire.

Lorsqu'il s'agit d'une blende renfermant peu de sulfure de fer,

Digitized by Google

on arrive assez régulièrement à produire un culot de plomb pesant de 20 à 25 grammes, en employant 1 gramme de charbon pour la fusion du minerai grillé. Lorsqu'on opère sur une blende pyriteuse, ou contenant une forte proportion de sulfure de fer, le minerai grillé renferme beaucoup de peroxyde de fer; cet oxyde est amené partiellement à l'état de protoxyde par le charbon; il faut employer plus de 1 gramme de réductif, et il est difficile d'apprécier sûrement, alors même qu'on a une grande habitude des essais, quelle quantité de charbon il convient de faire agir pour obtenir un culot de plomb d'un poids convenable. Avec la pyrite, la difficulté est encore plus grande, puisque la proportion du peroxyde de fer est plus forte.

Dans cette opération, le plomb est amené à l'état métallique dans toutes les parties des matières par l'action du charbon sur l'oxyde de plomb. Le plomb réunit aisément l'argent contenu dans le minerai grillé; la scorie, lorsqu'elle ne renferme pas de grenailles, ne retient qu'une proportion à peine appréciable d'argent. Cependant, si le réductif est en quantité insuffisante, si le poids du culot de plomb est très-petit, par exemple de 4 à 5 grammes, il est possible que la scorie retienne une fraction notable de l'argent, soit à l'état d'oxyde combiné avec les autres oxydes métalliques, soit à l'état d'alliage dans de petites grenailles de plomb qui ne se réunissent pas en culot: il est alors indispensable de recommencer l'essai.

L'emploi d'un excès de charbon doit être évité, principalement dans l'essai d'un minerai blendeux. Le réductif n'est jamais en mélange parfaitement intime avec les oxydes; lorsqu'il est en proportion un peu trop grande, il agit partiellement sur l'oxyde de zinc; les vapeurs de ce métal entraînent toujours de l'argent; de plus, on obtient un culot de plomb d'un poids considérable, et la coupellation occasionne des pertes importantes.

On voit, d'après ces observations, combien il est difficile de réussir les deux opérations, et d'obtenir un culot dont le poids ne soit ni trop fort ni trop faible; on voit de plus que dans les conditions les plus favorables, la coupellation du culot de plomb donne un bouton d'argent trop faible, puisqu'il est impossible de ne pas perdre par le grillage une fraction appréciable de l'argent.

Ce mode d'essai ne doit être employé que dans le cas spécial des minerais contenant de l'or; il n'y a pas perte notable d'or

Digitized by Google

pendant le grillage ; ce métal se trouve en totalité dans le plomb : on ne doit pas craindre de produire un culot de plomb un peu fort, car la coupellation ne fait perdre qu'une proportion insignifiante du métal précieux. Les résultats obtenus par l'essai sont trop faibles pour l'argent, à très-peu près exacts pour l'or.

2° *Fusion avec du nitre et de la litharge.* — On parvient aisément à réunir dans un culot de plomb la totalité de l'argent d'un minerai blendeux ou pyriteux, en le fondant avec les réactifs alcalins nécessaires à la scorification des gangues et des oxydes métalliques, et avec un très-grand excès de litharge. Lorsque la fusion est conduite avec la lenteur convenable, il n'y a pas un trop vif boursouflement, les scories acquièrent une grande fluidité, et ne retiennent pas de grenailles.

L'oxydation des sulfures métalliques par l'oxygène de la litharge est bien complète seulement lorsque la litharge est en grand excès ; pour la pyrite exempte de gangues il faut employer jusqu'à 50 parties de litharge ; il faut de 35 à 40 parties de litharge pour la blende à peu près pure. Il y a déjà un inconvénient assez grave à introduire dans l'essai une quantité aussi grande d'un réactif qui contient un peu d'argent, et qui, de plus, est presque toujours assez irrégulièrement argentifère. Cet inconvénient n'est pas le seul : on obtient, pour passer à la coupelle, un culot de plomb d'un poids considérable ; la coupellation occasionne une perte très-forte.

Citons deux exemples numériques :

Premier exemple. On doit essayer pour argent une pyrite de fer, renfermant environ moitié de son poids de gangues terreuses. On mélange 25 grammes du minerai avec 35 grammes de carbonate de soude, 35 grammes de borax, et 600 grammes de litharge. La litharge, même très-pauvre, donnant à l'essai de 2 à 3 milligrammes d'argent pour 100 grammes, on introduit dans le mélange plus de 15 à 20 milligrammes d'argent, quantité souvent plus grande que celle contenue dans le minerai.

La fusion donne un culot de plomb qui pèse de 130 à 140 grammes. La coupellation d'un pareil culot fait perdre certainement plus de 1 centigramme d'argent. Il est difficile de savoir quelle fraction du bouton d'argent doit être attribuée au minerai lui-même ; souvent même il est impossible d'affirmer que la pyrite est argentifère.

Digitized by Google

Second exemple.

Considérons une blende à peu près exempte de gangues terreuses, mais renfermant environ le quart de son poids de sulfure de fer combiné ou de pyrite. On mélange 25 grammes du minerai avec 45 grammes de carbonate de soude, 55 grammes de borax, et 700 grammes de litharge. On ajoute ainsi au minerai plus de 20 milligrammes d'argent.

On obtient par la fusion un culot de plomb qui pèse beaucoup plus de 100 grammes. La coupellation, faite avec les précautions les plus grandes, occasionne une perte d'argent qui ne peut pas être évaluée à moins de 10 milligrammes.

Il en résulte pour la teneur en argent de la blende une incertitude plus ou moins grande suivant la richesse du minerai. Pour une blende contenant de 500 à 600 grammes d'argent aux 100 kilogrammes, on obtient une évaluation presque suffisante ; pour les blendes pauvres, tenant de 30 à 60 grammes aux 100 kilogrammes, les erreurs qui peuvent être commises sont du même ordre que la quantité d'argent qu'il s'agit de déterminer.

On peut écarter en grande partie les causes d'incertitude et de perte, et produire dans la fusion un culot de plomb d'un poids convenable, de 25 à 30 grammes, en remplaçant partiellement la litharge par du nitre.

Il a été démontré par de nombreuses expériences que, dans la fusion des minerais pyriteux et blendeux avec des réactifs alcalins et avec de la litharge, l'action oxydante du nitre équivaut à celle d'un poids de litharge trois ou quatre fois plus grand.

Il n'y a pas de rapport constant entre les quantités de nitre et de litharge qui produisent le même effet d'oxydation ; car l'action du nitre varie avec un grand nombre de circonstances, notamment avec la grosseur des grains, avec la rapidité avec laquelle le creuset est porté au dessus du rouge sombre. Chaque opérateur doit faire un assez grand nombre d'expériences, dans le but de fixer ce rapport dans les conditions qu'il adopte ordinairement par la conduite des essais.

Nous admettrons, pour les explications suivantes, que 1 partie de nitre remplace pour l'oxydation des sulfures métalliques 4 parties de litharge.

L'essai d'un minerai blendeux ou pyriteux exige deux opérations : dans l'une on cherche seulement à déterminer la proportion de nitre qu'il convient d'ajouter à la litharge ; dans la

Digitized by Google

seconde on fond 25 grammes de minerai avec les quantités convenables de nitre, de litharge, de carbonate de soude et de borax : cette seconde opération doit donner le culot de plomb, pesant de 25 à 35 grammes, qui sera passé à la coupelle.

Opération préliminaire.

On fond au creuset de terre 1 gramme du minerai avec 5 grammes de borax et 50 grammes de litharge ; on pèse le culot de plomb : soit p son poids. On déduit de cette première opération qu'en fondant 25 grammes de minerai avec du carbonate de soude et de la litharge, on arriverait à un culot de plomb pesant 25 p. Il s'agit de fixer la quantité x de nitre qu'il convient d'ajouter pour obtenir un culot de plomb dont le poid soit d'environ 25 grammes. Cette quantité x doit remplacer le poids de litharge qui produirait $25\,p - 25$ de plomb. En admettant que 1 partie de nitre soit équivalente à 4 parties de litharge, on peut prendre pour la valeur de x ; $x = \frac{25\,p - 25}{4}$ grammes.

Fusion.

On fait le mélange de 25 grammes du minerai avec 30 ou 40 grammes de carbonate de soude, 30 ou 40 grammes de borax, 100 grammes de litharge, et avec le poids x de nitre calculé comme nous venons de l'indiquer.

On fait chauffer au creuset de terre avec une lenteur assez grande pour que la décomposition du nitre ait lieu progressivement et sans boursouflement. Lorsque les matières sont en fusion tranquille on donne un coup de feu de quelques minutes, et on retire le creuset du fourneau.

L'opération donne ordinairement un culot de plomb dont le poids ne s'écarte pas beaucoup de 25 grammes. On peut alors admettre que l'essai est bien réussi, pourvu toutefois que la scorie ne renferme pas de grenailles. Si au contraire le poids du culot est trop petit ou trop fort, par exemple de 4 à 5 grammes seulement, ou bien de 50 à 60 grammes, il est prudent de recommencer la fusion en employant une quantité plus petite ou plus grande de nitre.

Observations. — Ce procédé est d'une application très-simple ; il permet presque toujours d'obtenir avec une assez grande approximation la teneur en argent des minerais blendeux et pyriteux. Le culot de plomb contient à très-peu près tout l'argent du minerai ; la perte à la coupellation n'est pas très-grande ; elle est compensée presque exactement par l'argent contenu dans les

Digitized by Google

100 grammes de litharge employée ; il n'y a pas lieu de faire de correction au poids du bouton d'argent que donne la coupellation.

Lorsque le minerai proposé est aurifère, tout l'or passe dans le culot de plomb et se trouve ensuite dans le bouton d'argent.

3° *Fusion avec de la litharge et avec un excès de nitre.* — On peut modifier un peu le procédé que nous venons de décrire, et se dispenser de l'opération préliminaire.

On estime, d'après l'examen minéralogique du minerai, la proportion de nitre qu'il convient d'employer pour oxyder tous les sulfures métalliques ; cette proportion est un peu variable pour les différents opérateurs ; elle est en général de 3 à 4 parties pour 1 partie de pyrite pure, et de 2 à 3 parties pour 1 partie de blende exempte de gangues terreuses.

On fait un mélange intime de 25 grammes de minerai, de 40 grammes de borax, de 100 grammes de litharge, et de la quantité de nitre déterminée par estimation. On introduit le mélange dans un très-grand creuset de terre ; on le recouvre d'une couche de carbonate de soude ; on fait chauffer très-lentement jusqu'à fusion tranquille.

L'opération est un peu difficile à conduire : il s'agit d'obtenir sans boursouflement trop vif, et dans un temps assez court, (d'une demi-heure à trois quarts d'heure) la décomposition totale du nitre. Lorsque ce résultat est obtenu, on laisse tomber le feu ; on met à la surface des matières, en fusion pâteuse, un mélange de 20 grammes de litharge avec 0gr,50 de charbon ; on fait chauffer de nouveau de manière à rendre la scorie bien fluide.

On répète une seconde fois le refroidissement, l'addition de 20 grammes de litharge mélangée avec 0gr,50 de charbon. On termine par un coup de feu, durant à peine cinq minutes, assez fort pour donner à la scorie une fluidité parfaite.

En cassant le creuset refroidi on en retire un culot de plomb, dont le poids est ordinairement compris entre 20 et 30 grammes ; et qui contient à très-peu près la totalité de l'argent du minerai. Il faut recommencer la fusion lorsque le culot de plomb est trop faible ou trop fort.

Le poids du culot est trop faible lorsque la scorie renferme encore du nitre au moment où on ajoute le mélange de litharge et de charbon ; on obtient un culot trop fort lorsqu'on n'a pas

Digitized by Google

employé une proportion de nitre suffisante, ou bien lorsqu'on a conduit la fusion avec trop de rapidité. Le nitre est presque toujours employé en excès ; c'est donc à un défaut d'attention dans la conduite du feu qu'il faut attribuer ordinairement l'insuccès de l'opération.

Dans ce procédé l'or accompagne l'argent dans le culot de plomb.

4° *Procédé mixte.* — Dans les méthodes que nous venons d'exposer, il est presque impossible d'opérer sur plus de 25 grammes de minerai, et ce poids est insuffisant quand il s'agit d'une blende ou d'une pyrite très-faiblement argentifères. Le procédé que nous allons décrire permet d'opérer sur 100 grammes, et même sur un poids beaucoup plus fort lorsque cela est nécessaire.

On introduit le minerai porphyrisé, ou du moins réduit en poussière très-fine, avec 20 grammes de litharge, dans une fiole d'au moins 3 litres de capacité ; on attaque par l'eau régale un peu concentrée, en évitant d'employer un trop grand excès des deux acides.

Lorsque tous les métaux sont transformés en chlorures, on emplit la fiole d'eau bouillante, et on laisse en repos pendant un jour. On lave par décantations, avec de l'eau froide, le dépôt qui s'est produit. Ce dépôt contient : les gangues inattaquées ; un peu de soufre non acidifié par l'eau régale ; tout l'argent à l'état de chlorure ; du chlorure de plomb et une proportion variable de litharge que les acides n'ont pas attaquée.

La formation d'une quantité assez grande de chlorure de plomb est indispensable à la réussite de l'opération ; ce chlorure, en se cristallisant par le refroidissement de la liqueur bouillante, étendue et faiblement acide, entraîne la totalité du chlorure d'argent, qui, sans cela, resterait partiellement dissous dans la liqueur contenant des chlorures métalliques.

On reçoit le dépôt sur un filtre ; on achève de le laver avec de l'eau froide, afin de lui enlever les chlorures solubles dont il est encore imprégné. On fait sécher à peu près à 100 degrés ; on sépare le dépôt du filtre; on mouille le papier et on le saupoudre d'un mélange de carbonate de soude et de litharge ; on le met au fond d'un creuset de terre, dans lequel on introduit ensuite le mélange intime du dépôt avec trois parties de carbonate de soude,

Digitized by Google

15 grammes de litharge et 0g,50 de charbon. On recouvre le tout de carbonate de soude.

On fait chauffer lentement jusqu'à fusion tranquille, et on retire le creuset du feu.

Le culot de plomb qu'on obtient ainsi pèse ordinairement de 15 à 20 grammes; il contient la totalité de l'argent du minerai. La quantité de litharge employée étant peu considérable, il n'y a pas lieu, au moins dans la plupart des cas, de tenir compte de l'argent du réactif.

Ce procédé exige plus de temps qu'on n'en consacre habituellement aux essais par la voie sèche. Il a le grand avantage de donner des résultats exacts et certains pour des minerais très-pauvres; mais il ne permet pas de constater la présence de l'or dans le bouton d'argent.

Minerais antimoniaux. — Nous désignons sous ce titre tous les minerais et produits d'usines qui renferment une forte proportion d'antimoine, tels que l'antimoniate de plomb, le sulfure d'antimoine, les galènes antimoniales, les blendes accompagnées de sulfure d'antimoine. Ces minerais sont quelquefois très-riches en argent; ils contiennent assez fréquemment de l'or. Il convient donc en général de les traiter par des procédés qui permettent de réunir dans le culot de plomb l'or aussi bien que l'argent.

On applique ordinairement les deux procédés (2e, 3e) que nous avons décrits pour les blendes et pour les pyrites. Le second (fusion avec de la litharge et du nitre en excès) est celui qui donne les meilleurs résultats; c'est le seul dont nous parlerons ici, en prenant pour exemple un minerai contenant de la blende et du sulfure d'antimoine et ne renfermant que très-peu de gangues terreuses.

On mélange intimement 25 grammes de minerai avec 50 grammes de carbonate de soude, 50 grammes de borax, 75 grammes de nitre et 100 grammes de litharge. On introduit le mélange dans un très-grand creuset, qui doit être rempli tout au plus jusqu'à la moitié de sa hauteur; on recouvre la matière de carbonate de soude.

On fait chauffer très-lentement jusqu'à fusion tranquille. Il se produit presque toujours un boursouflement assez vif au moment où les matières commencent à fondre; on doit chercher

Digitized by Google

à l'apaiser en diminuant l'activité du feu et en enlevant quelques charbons; il ne faut pas agiter les matières avec une lame de fer.

Lorsque tout est bien fondu, et le nitre entièrement décomposé, on met dans le creuset, en deux fois, 40 grammes de litharge mélangée avec 0g,80 de charbon.

On a soin de laisser refroidir le creuset avant chacune des deux additions de litharge et de charbon. On termine par un coup de feu de quelques minutes.

L'opération dure environ trois quarts d'heure. Le culot de plomb pèse de 25 à 30 grammes; il contient bien la totalité des métaux précieux, or et argent, du minerai; mais il renferme une proportion notable d'antimoine, de fer et même de zinc. Il contiendrait beaucoup plus d'antimoine et quelques centièmes de fer, si on avait employé une lame de fer pour apaiser le boursouflement pendant la fusion.

L'impureté du plomb rend la coupellation difficile et augmente beaucoup la perte de l'argent dans cette opération.

Il est impossible d'obtenir du plomb pur; les précautions que nous avons signalées sont les seules qu'on puisse prendre pour limiter les proportions des métaux étrangers qui passent dans le culot de plomb.

Observations. — Lorsque le minerai proposé est de l'antimoniate de plomb, ou bien un mélange d'antimoniate et d'antimonite de plomb, on doit opérer à peu près de la même manière, mais en supprimant le nitre dans le mélange, ou bien en employant seulement quelques grammes de ce réactif.

La partie essentielle du procédé est toujours la même : on fait d'abord passer la totalité de l'antimoine dans la scorie à l'état d'antimoniate alcalin; on cherche ensuite à réunir tout l'argent en combinaison avec du plomb, en faisant passer à travers la scorie du plomb métallique en gouttelettes. Le culot de plomb est toujours antimonial.

Dans quelques cas particuliers, on ne cherche pas à constater la présence de l'or dans le minerai : on doit alors employer de préférence le *procédé mixte*, décrit précédemment.

On attaque par l'eau régale chlorhydrique un poids plus ou moins fort de minerai, et 15 grammes de litharge; on ajoute un peu d'acide tartrique avant de remplir la fiole avec de l'eau bouillante; on lave le dépôt, par décantations et sur le filtre,

Digitized by Google

avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique. L'antimoine se trouve dissous en totalité ; la matière qui est reçue sur le filtre n'en retient pas une quantité appréciable lorsque le lavage a été fait avec les soins convenables.

Cette matière est traitée comme nous l'avons déjà dit : on la fond au creuset de terre avec 3 parties de carbonate de soude, 20 grammes de litharge et 0g,50 de charbon.

Le culot obtenu contient tout l'argent du minerai ; il est presque rigoureusement pur, et il passe aisément à la coupelle.

Minerais de cuivre. — Les minerais de cuivre qui contiennent le plus fréquemment de l'argent sont le sulfure et le cuivre gris. On procède pour ces minerais comme pour le sulfure d'antimoine.

Lorsqu'on cherche à déterminer la teneur en argent, et en même temps à constater la présence de l'or, on fond le minerai avec 2 parties de carbonate de soude, 2 parties de borax, 100 grammes de litharge, et avec une proportion de nitre suffisante pour faire passer à l'état d'acides et d'oxydes le soufre, l'arsenic et tous les métaux. On évite de se servir d'une lame de fer pour apaiser le boursouflement. Lorsqu'on est arrivé à la fusion tranquille et à la décomposition totale du nitre, on ajoute en deux fois 40 grammes de litharge mélangée avec 0gr,80 de charbon.

Le culot de plomb est presque toujours assez impur : il contient un peu de cuivre, et quelquefois de l'antimoine, de l'arsenic et du fer. Ainsi que nous le dirons en décrivant la coupellation, on est obligé d'ajouter du plomb pour arriver à un bouton d'argent exempt de cuivre : il ne faut donc pas attacher une grande importance à produire, dans la fusion du minerai, un culot de plomb pesant moins de 30 grammes. Il est même convenable de produire un culot un peu fort lorsqu'on opère sur un minerai riche en argent ; le point essentiel est de limiter autant que possible la proportion de cuivre et d'antimoine qui passe dans le plomb.

Quand on cherche seulement à déterminer la teneur en argent, sans s'occuper de l'or, il faut toujours employer le *procédé mixte,* qui permet de se débarrasser du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine, etc., et qui donne un culot de plomb très-pur contenant tout l'argent du minerai.

Digitized by Google

Minerais de nickel et de cobalt. — On doit traiter les minerais de nickel et de cobalt comme le cuivre gris. Lorsque les minerais sont à la fois aurifères et argentifères, il faut adopter le procédé que nous avons décrit sous le nom de *fusion avec de la litharge et du nitre en excès*, et chercher à obtenir un culot de plomb dont le poids ne dépasse pas 30 grammes.

Le plomb obtenu contient à très-peu près tout l'or et tout l'argent du minerai ; il n'est jamais très-pur ; il renferme presque toujours quelques centièmes d'arsenic, de nickel ou de cobalt ; la proportion de l'arsenic et des métaux étrangers est cependant beaucoup moindre que celle contenue dans le culot qui provient de la fusion d'un cuivre gris antimonial ; le plomb passe facilement à la coupelle, sans qu'il y ait perte importante d'argent.

Lorsque le minerai proposé n'est pas aurifère, on doit suivre de préférence le *procédé mixte*.

Minerais contenant des tellurures. — On essaie très-rarement par la voie sèche les tellurures. Ces minéraux peuvent être séparés mécaniquement de la plus grande partie des gangues terreuses qui les accompagnent dans les filons. Les minerais préparés ont une valeur trop grande pour qu'on puisse se contenter des résultats qui sont donnés par les essais : il faut doser par voie humide l'or et l'argent qu'ils contiennent. Les essais par la voie sèche sont appliqués principalement pour les matières pauvres obtenues par le cassage et le triage.

Prenons pour exemple un minerai contenant à peine 5 pour 100 de tellurures disséminés dans des gangues terreuses.

On mélange intimement 30 grammes de minerai avec 10 grammes de nitre, 50 grammes de carbonate de soude, 50 grammes de borax, 100 grammes de litharge. On fait chauffer très-lentement jusqu'à fusion tranquille, en évitant d'employer une lame de fer pour apaiser le boursouflement, presque toujours assez vif, qui se produit dans les premiers moments de la fusion.

Lorsque le nitre est entièrement décomposé et les matières parfaitement fondues, on ajoute en trois fois, 50 grammes de litharge mélangée avec 1 gramme de charbon. On termine par un faible coup de feu.

Le culot de plomb pèse de 30 à 40 grammes ; il contient la totalité de l'argent et de l'or du minerai ; il renferme un peu de

Digitized by Google

tellure et d'antimoine ; il passe assez bien à la coupelle. Il y a seulement une faible perte d'argent à cause de l'antimoine ; on n'est que rarement obligé d'ajouter du plomb vers la fin de la coupellation pour faire passer dans la coupelle la totalité du tellure et de l'antimoine.

Il n'en est pas ainsi lorsqu'on opère sur un tellurure associé avec une proportion relativement faible de gangues terreuses : bien qu'on emploie dans ce cas un excès assez grand de nitre, le culot de plomb contient beaucoup de tellure et d'antimoine ; on doit ajouter dans la coupellation beaucoup de plomb, ce qui occasionne une perte très-forte sur l'argent et même sur l'or.

Minerais d'argent. — Nous comprenons sous ce titre tous les minerais qui ne contiennent pas une proportion un peu forte de sulfures métalliques, et dans lesquels l'argent natif, le chlorure, le bromure, l'iodure, le sulfure, le sulfoarséniure d'argent (en général toutes les espèces minérales de l'argent) sont disséminées dans des gangues terreuses ou ferrugineuses.

Ces minerais doivent être traités de la même manière.

On opère sur un poids variable, de 10 à 100 grammes, suivant la teneur probable du minerai. On mélange intimement avec la proportion de carbonate de soude et de borax capable de produire la scorification des gangues, avec 100 grammes de litharge et avec 1 gramme de charbon.

On fait fondre lentement jusqu'à fusion tranquille dans un creuset de terre ; s'il y a boursouflement des matières, on l'apaise en agitant avec une lame de fer. On retire le creuset du feu dès que, toutes les matières étant parfaitement fondues, il n'y a plus qu'un faible dégagement de gaz.

Le culot de plomb obtenu est ordinairement très-pur : son poids varie entre 30 et 45 grammes ; le plomb contient tout l'argent du minerai.

La nature des espèces minérales d'argent, et la richesse présumée des minerais, obligent à modifier un peu ce mode général d'opération pour chaque minerai particulier.

Citons quelques exemples :

Lorsqu'il s'agit d'un minerai contenant de 1 à 2 pour 100 de chlorure d'argent, on doit employer une très-forte proportion de carbonate de soude. On fond 10 grammes du minerai, mélangé

Digitized by Google

avec 40 grammes de carbonate de soude, 15 grammes de borax, 100 grammes de litharge et 1 gramme de charbon; l'excès de carbonate alcalin est nécessaire pour produire la décomposition rapide du chlorure d'argent, et pour éviter la volatilisation partielle de ce composé. On cherche à obtenir un culot de plomb pesant environ 30 grammes, afin de diminuer, autant que possible, la perte qui peut résulter des fines grenailles de plomb, retenues par la scorie.

Pour un minerai contenant quelques centièmes de sulfures métalliques, renfermant l'argent à l'état de sulfure, de sulfoarseniure, et dont la richesse est inconnue, on opère sur 25 grammes; on mélange le minerai avec 40 grammes de carbonate de soude, 40 grammes de borax, 100 grammes de litharge, 2 grammes de nitre ; on fait fondre jusqu'à fusion tranquille ; on ajoute en deux fois 50 grammes de litharge mélangée avec 1 gramme de charbon.

L'addition de nitre a pour but d'éviter l'oxydation des composés sulfurés par la litharge; elle permet d'obtenir un culot de plomb d'un poids convenable, de 30 à 40 grammes, d'une pureté suffisante, et contenant bien tout l'argent du minerai.

S'il s'agit d'une roche quartzeuse contenant à peine quelques mouches de sulfure d'argent, de pyrite de fer, d'or natif, on opère sur 100 grammes. On fait fondre, avec la plus grande lenteur, le mélange du minerai avec 100 grammes de carbonate de soude, 200 grammes de litharge, et 1 gramme de charbon.

On cherche à éviter l'emploi de la lame de fer pour apaiser le boursouflement; le culot de plomb obtenu ne pèse pas plus de 30 grammes.

S'il est nécessaire d'agiter les matières avec la lame de fer, on obtient presque toujours un culot de plomb d'un poids trop fort, dont la coupellation occasionne une perte notable d'argent.

Scorification. — On emploie encore dans quelques usines un procédé différent de ceux que nous venons de décrire, pour obtenir un culot de plomb à peu près pur, contenant tout l'argent et tout l'or des minerais. Ce procédé donne des résultats assez satisfaisants lorsqu'il est appliqué avec les soins convenables; il a pour principal avantage de permettre d'opérer à la fois sur un grand nombre d'échantillons.

Digitized by Google

On ne réussit bien la scorification que sous un moufle ; sur un feu de charbon l'action oxydante de l'air n'est pas assez énergique. Les vases employés, nommés *scorificatoires*, sont en terre réfractaire, très-compactes. Leur forme intérieure est à peu près celle des têts à griller ; ils sont un peu plus évasés. Il est bon d'en enduire la surface avec de la sanguine, afin de les rendre tout à fait imperméables aux matières fondues qu'ils doivent contenir.

On place dans le scorificatoire 10 grammes de minerai, mélangé aussi bien que cela est possible avec du plomb granulé et du borax. Le plomb doit être tout à fait pauvre, ou bien il faut déterminer son rendement en argent, afin de pouvoir corriger le poids du bouton d'argent qui sera obtenu.

Les quantités de plomb et de borax dépendent de la nature du minerai. Pour les cuivres gris, les minerais de nickel et de cobalt, les pyrites, les blendes, etc., contenant une faible proportion de gangues terreuses, il faut prendre 160 grammes de plomb, et de 15 à 20 grammes de borax. Les mêmes minerais, renfermant beaucoup de gangues terreuses, exigent un poids moins fort de plomb ; ils peuvent passer à la scorification sans addition de borax lorsque leurs gangues sont quartzeuses ; il faut, au contraire, augmenter la proportion de borax pour les minerais à gangue calcaire ou barytique.

La galène, le carbonate, le sulfate, le phosphate de plomb, les minerais d'argent à gangues terreuses, n'exigent pas plus de 80 grammes de plomb ; on fait varier le poids du borax suivant la nature des gangues.

Lorsqu'on a l'habitude de l'opération, on reconnaît immédiatement quelles quantités de plomb et de borax il convient d'employer.

Opération. — On introduit le scorificatoire avec le minerai, le plomb et le borax, sous le moufle préalablement chauffé au rouge sombre ; on ferme la porte, on laisse le vase et les matières s'échauffer, et prendre la température du moufle ; ce résultat est atteint en huit ou dix minutes.

Pendant ce temps, l'action oxydante est relativement faible, l'action chimique principale est celle que le plomb en excès énorme exerce sur tous les composés argentifères ; le plomb leur enlève la majeure partie de l'argent, souvent même la totalité de ce métal. Lorsque les matières et le scorificatoire ont pris la

Digitized by Google

température du moufle, on enlève la porte; l'oxydation du plomb et des sulfures (ou autres composés tels que les sulfoarseniures) contenus dans le minerai fait des progrès très-rapides; l'oxyde de plomb produit et le borax font entrer en fusion les matières terreuses et les oxydes métalliques.

On pousse le feu de manière à élever la température au rouge en un quart d'heure ou vingt minutes. L'oxydation et la fusion sont alors généralement terminées. Le scorificatoire contient du plomb en fusion recouvert presque entièrement par les scories parfaitement liquides; on ne voit plus le métal qu'au centre du vase, en raison de la forme convexe qu'affecte la surface du plomb. On laisse encore l'oxydation se continuer pendant quelques minutes, jusqu'à ce que le plomb soit entièrement recouvert par la scorie. On retire le scorificatoire; on coule les matières dans une lingotière de fer. On sépare, à l'aide d'un marteau, le culot de plomb des écailles de scories qui lui sont adhérentes.

On peut considérer l'opération comme bien réussie lorsque la scorie, bien fondue, ne contient pas de grenailles, et lorsque le culot de plomb, d'un poids inférieur à 40 grammes, est très-malléable. Le plomb passe alors très-aisément à la coupelle, il contient à très-peu près tout l'argent du minerai.

Dans cette opération l'or passe également dans le plomb, en sorte que la scorification est applicable aux minerais aurifères.

Observation. — Il est utile de faire remarquer que la scorification ne fait pas perdre une fraction appréciable de l'argent, tandis que le grillage dans un têt de minerais sulfurés occasionne toujours une perte très-forte.

Dès les premiers moments de l'opération, le plomb enlève au minerai presque tout l'argent qu'il contient, de sorte que l'action oxydante de l'air s'exerce sur une matière déjà presque entièrement privée d'argent. Les scories qui se produisent contiennent une proportion d'oxyde de plomb constamment croissante; elles ne peuvent renfermer à la fin de l'opération que des composés oxydés; elles ne retiennent pas du tout d'argent.

Le plomb étant en énorme excès reste pauvre en argent, alors même que par une oxydation prolongée, son poids est réduit à 35 ou 40 grammes; les vapeurs de plomb n'entraînent que peu d'argent.

Lorsque le minerai proposé contient du cuivre et de l'antimoine

Digitized by Google

le plomb obtenu contient toujours une proportion appréciable de ces deux métaux. On ne peut limiter cette proportion qu'en employant un très-grand excès de plomb, et en poussant très-loin l'oxydation ; l'opération dure plus longtemps, et la perte d'argent est un peu plus forte, principalement lorsqu'il s'agit d'un minerai antimonial.

Cependant, même dans ce cas le plus défavorable, il y a intérêt à pousser très-loin la purification du plomb, la perte d'argent pendant la scorification est moins grande que celle qui aurait lieu dans la coupellation d'un culot de plomb contenant beaucoup d'antimoine.

Le fer, le zinc, le nickel, le cobalt, l'arsenic et même l'étain passent facilement dans la scorie ; le plomb n'en contient pas en quantité appréciable lorsque l'opération a été bien conduite.

COUPELLATION DU PLOMB.

Lorsqu'on a obtenu, par l'un des procédés que nous venons de décrire, le culot de plomb contenant l'argent du minerai, on sépare l'argent par coupellation, c'est-à-dire par oxydation du plomb par l'oxygène de l'air. On opère à une température assez élevée pour que l'oxyde de plomb soit parfaitement fluide, et dans des vases assez poreux pour absorber l'oxyde de plomb à mesure qu'il est produit.

Ces vases, nommés *coupelles*, sont faits avec des os calcinés, tassés plus ou moins fortement dans des moules ; ils sont très-friables et ils absorbent facilement l'humidité ; ils doivent être maniés avec beaucoup de précautions. Lorsqu'ils ont été conservés dans un endroit humide, il faut les faire sécher avant de les employer ; sans cette précaution ils éclatent ou se fendent quand on les introduit sous le moufle préalablement chauffé.

La coupellation étant décrite dans tous les traités de chimie, nous ne présenterons qu'un petit nombre d'observations sur l'opération elle-même ; nous insisterons principalement sur les pertes d'argent qui résultent soit de la conduite du feu, soit de la présence de certains métaux dans le plomb. Nous dirons quelques mots sur la coupellation directe des alliages de cuivre et d'argent, de la galène, du sulfure d'argent et du sulfure de cuivre et d'argent.

Digitized by Google

Coupellation du plomb pur. — Supposons d'abord que le culot de plomb, pesant de 15 à 25 grammes, ne renferme aucun métal étranger. On étend sur la sole du moufle une couche d'os calcinés pulvérisés; on introduit la coupelle, dont le poids doit être un peu supérieur à celui du culot de plomb [1]. On met la porte du moufle en place; on allume le feu, et on porte le moufle au rouge; la coupelle s'échauffe lentement; elle est portée presque en même temps que le moufle à la température convenable.

Si le moufle a déjà servi à d'autres coupellations, il est inutile de le laisser se refroidir avant d'introduire la coupelle froide, mais il faut prendre quelques précautions. On place la coupelle sur le devant du moufle, et on l'avance progressivement vers le fond; elle ne doit être au rouge qu'au bout d'une demi-heure.

On l'examine alors avec attention pour constater qu'il ne s'est pas produit de fentes. La coupelle étant au rouge, on introduit le culot de plomb avec des pinces un peu longues; on place devant la coupelle quelques gros charbons qui doivent empêcher complétement l'arrivée de l'air sur le métal.

Le plomb entre promptement en fusion; la surface du bain, d'abord terne et presque noire, devient brillante lorsque le métal a pris la température de la coupelle; on dit que le *bain est découvert*. On retire les charbons; la litharge commence de suite à se former; il se produit en même temps des vapeurs blanches d'oxyde de plomb, qui s'élèvent vers la voûte du moufle.

Ces fumées font connaître si la température est convenable; quand la coupelle est trop chaude, les vapeurs sont très-claires et s'élèvent très-vite; lorsque la coupelle est trop froide, les fumées sont lourdes, s'élèvent lentement et n'atteignent pas la voûte. dans le premier cas, on rapproche la coupelle de l'entrée, ou bien on diminue le tirage du four; dans le second cas, on pousse la coupelle plus vers le fond du moufle, et on active le feu. Quand l'opération marche bien, la fumée doit s'élever en serpentant, et atteindre la voûte auprès de l'entrée du moufle.

La litharge est absorbée par la coupelle sur tout le pourtour du bain; il en résulte à la surface un mouvement très-visible de la couche très-mince de l'oxyde en fusion. A mesure que l'oxyda-

[1] On admet généralement qu'une coupelle peut absorber un poids de litharge égal au sien; il vaut mieux employer des coupelles assez grandes pour qu'elles ne soient pas entièrement imprégnées de litharge quand l'opération est terminée.

Digitized by Google

tion fait des progrès, le volume du bain diminue, la surface devient plus convexe, et le mouvement de la litharge plus apparent. Le bain devient de plus en plus brillant; comme l'oxydation produit de la chaleur, le bain est à une température de plus en plus élevée.

Vers la fin de l'opération, le mouvement de la litharge est très-rapide, et on distingue presque toujours à la surface des irisations très-vives; lorsque les dernières parties du plomb sont oxydées, la surface du bouton d'argent cesse d'être couverte de litharge; le bouton apparaît avec un vif éclat, mais il reprend presque immédiatement la température de la coupelle, et il semble disparaître.

On dit alors que l'*éclair* a passé; la coupellation est terminée. On avance avec lenteur la coupelle vers le devant du moufle, et on la sort seulement quand le bouton d'argent est entièrement solidifié. Cette précaution est indispensable pour empêcher l'argent de *rocher*. Le rochage n'est pas à craindre pour les boutons qui pèsent seulement quelques milligrammes, parce que leur solidification est immédiate; mais pour ceux qui pèsent plus de $0^{gr},010$ milligrammes, on s'exposerait à une perte très-appréciable si on retirait trop promptement la coupelle du moufle.

Le bouton d'argent adhère peu à la coupelle lorsque le plomb a été oxydé en totalité; sa surface est régulièrement arrondie et très-brillante, quand le bouton n'est pas resté exposé aux gaz que renferme souvent l'atmosphère des laboratoires.

On doit frotter avec une brosse la base du bouton avant de le porter sur le plateau de la balance. Il faut se servir, pour la pesée, de balances spéciales accusant le quart du milligramme.

La coupellation du plomb pur se termine sans difficulté lorsqu'on prend les précautions que nous avons indiquées; mais le poids du bouton d'argent ne donne pas très-exactement la teneur du plomb. Il y a toujours perte appréciable d'argent, et le bouton retient quelquefois un peu de plomb.

On évite aisément cette dernière cause d'inexactitude en laissant la coupelle sous le moufle pendant quelques minutes après l'éclair; le plomb est alors oxydé en totalité, le bouton est de l'argent parfaitement pur.

On fait rarement ce *raffinage*, car il augmente encore la perte d'argent; on cherche à arrêter l'oxydation de suite après l'éclair.

Digitized by Google

Causes de perte. — Les causes de perte sont nombreuses. Indépendamment du rochage, les principales causes de perte sont les suivantes : la volatilisation; l'oxydation; l'entraînement de l'argent métallique dans les pores de la coupelle.

Volatilisation. La perte par volatilisation est faible lorsque le poids du culot ne dépasse pas 20 grammes, et quand la température est convenablement réglée; elle s'élève au plus à 4 ou 5 millièmes du poids de l'argent; elle augmente dans une proportion très-rapide avec le poids du culot et avec la température. C'est principalement vers la fin de l'opération qu'il faut éviter de chauffer au delà du point de fusion de l'argent, car à ce moment le bain métallique est assez riche, et l'argent est plus facilement entraîné par les vapeurs de plomb.

Oxydation. L'argent est partiellement oxydé pendant l'opération; cette oxydation n'a lieu que par suite de la combinaison de l'oxyde d'argent avec l'oxyde de plomb; le composé est absorbé par la coupelle. La perte d'argent qui en résulte dépend surtout des proportions relatives des deux métaux et de la durée de l'opération; pour un même poids d'argent la perte augmente avec le poids du culot de plomb. On n'a pas encore démontré que cette perte devienne plus forte quand la coupellation est faite à une température très-élevée.

Entraînement. On a constaté que les coupelles imprégnées de litharge contiennent de l'argent métallique; il paraît même certain que cette cause de perte, l'entraînement de l'argent dans les pores de la coupelle, est la plus importante; elle dépend du degré de porosité du vase, de la température, et de la quantité de litharge qui doit être absorbée dans l'opération.

On connaît depuis longtemps le degré de porosité qu'il faut donner aux coupelles pour que la litharge soit absorbée avec facilité; on ne peut pas leur donner une compacité plus grande que celle qui a été adoptée à la suite d'une expérience de plusieurs siècles; on serait obligé de conduire beaucoup plus lentement l'oxydation, ce qui augmenterait certainement les pertes par volatilisation et par oxydation. Il faut donc, pour limiter le plus possible la perte par entraînement, s'attacher principalement à diminuer le poids du culot de plomb et à ne chauffer qu'au degré strictement nécessaire.

En résumé, on rend les pertes d'argent aussi faibles que pos-

Digitized by Google

sible en passant à la coupelle des culots de plomb d'un poids très-faible, et en conduisant l'opération dans les conditions qui permettent de la terminer promptement sans chauffer fortement.

Nous citerons un exemple numérique pour montrer quelle influence peuvent avoir sur les résultats le poids du plomb soumis à la coupellation et la conduite de l'opération elle-même.

On a préparé une longue baguette de plomb argentifère avec les précautions nécessaires pour obtenir une teneur en argent constante dans toutes les parties de la baguette. On a passé à la coupelle trois quantités différentes pesant 27 grammes, 155 grammes, 260 grammes. La première (27 grammes) a été coupellée à une température peut-être un peu trop basse; pour la seconde (155 grammes) on a poussé l'opération un peu rapidement; pour la troisième (260 grammes) on a cherché à gagner du temps en chauffant très-fortement.

Les poids des trois boutons ont donné pour la teneur du plomb : 205 grammes, 179 grammes, 168 grammes d'argent aux 100 kilogrammes.

En coupellant 10 grammes seulement du même plomb, et en répétant plusieurs fois la coupellation dans le but d'arriver plus sûrement à la teneur moyenne, on a obtenu 211 grammes d'argent aux 100 kilogrammes de plomb.

La perte d'argent, dans l'opération faite sur 260 grammes à température élevée, a donc dépassé 20 pour 100.

Pour des plombs plus riches, on perd relativement moins d'argent en opérant sur des poids de plomb très-forts, et en conduisant rapidement l'opération, tandis que pour des plombs plus pauvres les pertes d'argent sont proportionnellement plus grandes. Deux opérateurs, auxquels on soumet le même plomb, arrivent bien rarement à des teneurs concordantes, alors même qu'on a pris toutes les précautions nécessaires pour rendre les deux parties d'essai parfaitement homogènes.

Nous ajouterons que ces précautions ne sont pas toujours prises, et qu'on n'accorde pas en général assez d'attention à l'irrégularité avec laquelle l'argent est réparti dans les plombs d'œuvre.

Accidents. — Essais noyés. — La coupellation est quelquefois interrompue ou retardée par quelques accidents; ceux qui arrivent le plus fréquemment quand on opère sur du plomb pur sont les suivants :

Digitized by Google

La coupelle se fend au moment où elle a déjà absorbé une certaine quantité de litharge.

L'oxyde de plomb, produit en trop grande quantité s'accumule à la surface du bain et devient pâteux ; on dit alors que l'essai *est noyé*.

Coupelles fendues.

La coupelle se fend lorsqu'elle a été mal fabriquée, ou bien lorsqu'on ne prend pas toutes les précautions nécessaires pendant la coupellation. Il est rare qu'un défaut de fabrication soit la seule cause de l'accident, surtout lorsqu'on opère sur un culot de plomb pesant de 25 à 30 grammes seulement. C'est principalement pour les grandes coupelles, de 200 grammes et au-dessus, que les fabricants éprouvent quelque difficulté à comprimer également les os calcinés dans les moules.

Une coupelle de petites dimensions se fend ordinairement lorsqu'elle n'a pas été convenablement séchée avant d'être introduite sous le moufle, lorsqu'on y met le plomb avant que la chaleur ait pénétré jusqu'au centre, ou bien lorsqu'elle est exposée pendant l'opération à un courant trop rapide d'air extérieur, par exemple, lorsqu'elle est placée trop près de l'entrée du moufle. Il est donc presque toujours facile d'éviter l'accident.

Lorsqu'il s'est produit, on retire la coupelle et on la laisse se refroidir ; on la casse avec précautions, et on examine la fente : en général le plomb argentifère n'a pénétré qu'à une faible profondeur. On peut le détacher en totalité de la matière de la coupelle, et en séparer, à l'aide du marteau, les écailles de litharge adhérente. Dans ce cas on achève l'opération dans une autre coupelle, préalablement chauffée au rouge ; la coupellation est ainsi divisée en deux parties, et dure un peu plus longtemps que si on avait pu l'achever dans la première coupelle ; il en résulte une augmentation, généralement faible, de la perte en argent.

Lorsqu'on s'aperçoit trop tard de l'accident, une partie du plomb a traversé la fente, l'essai est manqué, il faut recommencer la production du culot de plomb et la coupellation.

Essais noyés.

On est exposé à voir *noyer l'essai* lorsqu'on introduit le plomb dans la coupelle trop froide, ou bien lorsque le moufle et la coupelle étant à la température convenable le courant d'air est trop rapide. Dans le premier cas, la coupelle refroidit la litharge, et celle-ci ne peut prendre la fluidité convenable ; dans le second

Digitized by Google

cas la litharge se produit avec rapidité, elle est refroidie par le courant d'air froid, et devient pâteuse.

On peut remédier à l'accident en mettant une pincée de charbon pulvérisé sur la litharge, et en plaçant devant la coupelle deux ou trois gros charbons bien allumés. Une partie de l'oxyde de plomb est réduite, la coupelle et les matières contenues sont bientôt portées à la température à laquelle la litharge est parfaitement fluide ; le bain se découvre dès que la litharge est absorbée par la coupelle. On retire alors les charbons, et on continue la coupellation, en plaçant devant la coupelle, ou à l'entrée du moufle, un fragment de brique, ou un gros charbon, qui empêche l'air froid d'arriver trop abondamment sur la coupelle.

Lorsque l'essai noyé *revient* trop difficilement, il faut accorder peu de confiance au poids du bouton d'argent ; on a certainement perdu une forte portion de l'argent, par volatilisation et par entraînement dans la coupelle ; mais quand l'essai revient promptement on peut admettre que l'accident n'a produit qu'une faible augmentation de la perte : le poids du bouton donne encore une approximation suffisante pour la teneur du minerai.

Coupellation du plomb impur. — Les culots de plomb obtenus dans les essais, ou les plombs d'œuvre produits dans les usines, contiennent assez fréquemment du fer, du zinc, du cuivre, du nickel, de l'arsenic, de l'antimoine ; quelquefois même ils renferment un peu d'étain.

Le plomb impur passe plus difficilement à la coupelle que le plomb ne contenant aucun métal étranger, et presque toujours la perte d'argent est plus grande.

Nous indiquerons brièvement l'influence qu'exercent sur l'opération les divers corps que nous venons de citer.

Fer. — Le fer s'oxyde en totalité dans les premiers moments de la coupellation ; son oxyde ne forme pas avec la litharge de composé suffisamment fusible ; il produit sur la coupelle, autour du bain métallique, un anneau de matière scoriacée, d'un brun foncé. Dès que le fer est entièrement oxydé, la coupellation se termine sans difficulté.

Lorsque le métal est en faible proportion, l'anneau de scories ne retient aucune grenaille de plomb ; la présence du fer est donc sans influence appréciable sur l'opération. Il n'en est pas ainsi

Digitized by Google

lorsque le plomb contient beaucoup de fer, l'épaisseur de l'anneau scoriacé est assez grande, et cette matière non fondue retient quelquefois une partie du plomb [1]; l'argent contenu dans ces grenailles est perdu.

Il est presque impossible de constater la séparation de ces grenailles pendant l'opération : chacune d'elles laisse un bouton d'argent trop petit pour qu'on puisse le distinguer dans la scorie. On n'est donc pas averti de la perte qui a pu être faite ; le poids du bouton d'argent est peut-être trop faible. On ne peut lever l'incertitude qu'en répétant plusieurs fois l'essai.

Zinc. — La présence du zinc dans le plomb est beaucoup plus nuisible que celle du fer.

Le zinc se volatilise en partie dans les premiers moments de l'opération ; sa vapeur brûle au dessus de la coupelle avec une flamme blanche très-brillante ; elle entraîne une quantité appréciable d'argent. Le reste du zinc, très-rapidement oxydé, forme sur la coupelle un anneau de scorie d'un jaune clair ; cet anneau est quelquefois une cause de perte d'argent, par les grenailles de plomb qu'il peut retenir.

Pour le plomb contenant du zinc ou du fer, on évite presque certainement cette dernière cause de perte en n'agitant pas le bain jusqu'au moment où ses bords sont nettement séparés de l'anneau scoriacé.

Cuivre. — Le cuivre s'oxyde à peu près comme le plomb ; l'oxyde de cuivre se combine avec l'oxyde de plomb, et le composé pénètre dans la coupelle aussi facilement que la litharge ; la coupellation du plomb cuivreux se fait donc aussi rapidement que celle du plomb pur. Lorsque la proportion du cuivre est très-faible, le bouton d'argent ne retient qu'une trace à peine appréciable de ce métal. Lorsque, au contraire, le culot de plomb contient plusieurs centièmes de cuivre, ce métal n'est pas entièrement oxydé au moment de l'éclair : il en reste une quantité très-notable dans le bouton d'argent.

On reconnaît de suite, à l'aspect du bouton, s'il renferme du cuivre : il est très-aplati, et n'adhère pas à la coupelle.

Pour obtenir l'argent exempt de cuivre il faut mettre dans une

[1] Notamment lorsqu'on agite un peu le bain, en avançant la coupelle vers le fond ou vers l'entrée du moufle.

Digitized by Google

nouvelle coupelle le bouton cuivreux avec 10 fois environ son poids de plomb, et recommencer la coupellation. On est quelquefois obligé de passer encore une fois à la coupelle, avec addition de plomb, le second bouton obtenu.

Chacune de ces opérations occasionne une perte d'argent : on obtient donc un nombre trop faible pour la teneur du minerai proposé, en calculant cette teneur d'après le poids du bouton d'argent suffisamment pur. Il est par conséquent d'une grande importance de diriger la première partie de l'essai (production du culot de plomb) de telle manière, que le culot ne contienne pas de cuivre, ou qu'il n'en renferme qu'une proportion très-faible.

On reconnaît aisément à la coloration de la coupelle, la présence d'une quantité très-faible de cuivre dans le plomb : l'oxyde de cuivre donne à la coupelle une coloration grise, violacée, ou brune. La coloration est sensible seulement à la surface, ou bien elle s'étend à une certaine distance, suivant la quantité de cuivre contenue dans le plomb.

Nickel et cobalt. — Le plomb ne renferme ordinairement qu'une faible proportion de nickel et de cobalt ; ces deux métaux s'oxydent moins rapidement que le fer et le zinc ; leurs oxydes sont facilement entraînés par la litharge ; le bouton d'argent ne retient pas la plus faible trace des deux métaux. Ils n'exercent aucune influence appréciable sur la coupellation. Leurs oxydes colorent la coupelle en violet plus ou moins foncé.

La présence du cuivre, du cobalt, et du nickel, dans le plomb paraît faciliter l'oxydation de l'argent ; mais on n'a pas encore constaté si cette cause de perte a une importance appréciable. On doit cependant chercher à produire, dans les essais, du plomb qui ne contienne qu'une proportion très-faible de nickel et de cobalt.

Antimoine. — L'antimoine s'oxyde pendant la coupellation avec un peu plus de rapidité que le plomb : l'antimoniate de plomb qui se produit est entraîné dans la coupelle par la litharge lorsque celle-ci est en excès suffisant. Le plomb qui ne contient que très-peu d'antimoine passe à la coupelle avec autant de facilité que le plomb pur. Au contraire, lorsque le plomb contient une proportion un peu forte d'antimoine, par exemple de 8 à 10 pour 100, l'antimoniate n'est pas complétement absorbé par la coupelle, il se forme un bourrelet de scorie antimoniale,

Digitized by Google

d'un jaune pâle, et de plus, la coupelle se fend presque toujours.

Une partie de l'antimoine se volatilise dès le commencement de l'opération ; ses vapeurs entraînent une proportion fort appréciable d'argent.

Il est donc très-important de ne passer à la coupelle que du plomb très-faiblement antimonial : dans l'essai d'un minerai contenant de l'antimoine, il faut prendre les procédés qui peuvent donner un culot de plomb renfermant à peine 1 pour 100 d'antimoine.

Arsenic. — L'arsenic se comporte à très-peu près comme l'antimoine : il occasionne une perte appréciable d'argent par volatilisation ; il fait fendre la coupelle, et produit un bourrelet scoriacé dès qu'il est en proportion un peu grande.

Coupellation des alliages de cuivre et d'argent. — On a déterminé pendant longtemps par coupellation le titre des monnaies et des autres alliages de cuivre et d'argent ; ce procédé est remplacé maintenant presque partout par l'emploi des liqueurs titrées, ce qui permet d'obtenir pour la teneur en argent des résultats beaucoup plus exacts et plus certains.

Opération. — Dans la coupelle, préalablement chauffée au rouge, on introduit un poids P de plomb tout à fait pauvre ; quand le bain est découvert on ajoute un poids p de l'alliage proposé ; on conduit l'opération comme nous l'avons exposé pour le plomb pur. Si les deux nombres P, p, présentent entre eux le rapport convenable, tout le cuivre est oxydé, et son oxyde est entraîné par la litharge dans la coupelle ; le bouton d'argent est à très-peu près exempt de cuivre et de plomb ; son poids donne approximativement la teneur de l'alliage.

L'aspect du bouton permet de reconnaître s'il contient encore une quantité appréciable de cuivre : dans ce cas, on le passe de nouveau à la coupelle avec du plomb.

Dans la coupellation de l'alliage il y a toujours perte très-notable d'argent ; la perte augmente avec la longueur de l'opération, et avec le poids de plomb employé : il est donc très-important de prendre le poids P de plomb aussi peu considérable que cela est possible, et d'éviter d'avoir à repasser à la coupelle, avec une nouvelle quantité de plomb, le bouton d'argent obtenu.

On a fait de nombreuses expériences dans le but de constater

Digitized by Google

quelle proportion de cuivre le plomb peut faire pénétrer dans la coupelle ; cette proportion est variable, entre des limites fort écartées, avec la température, avec les quantités relatives d'argent et de cuivre, avec la conduite de l'opération.

On peut diminuer beaucoup la quantité de plomb nécessaire pour faire pénétrer dans la coupelle un poids déterminé de cuivre, en chauffant très-fortement ; mais la perte d'argent étant toujours très-grande quand on coupelle à température élevée, nous ne devons considérer que les résultats obtenus dans les expériences faites à la température la plus convenable pour la coupellation du plomb argentifère.

Résultats obtenus avec du cuivre pur. — Les expériences ont été faites dans les conditions suivantes : on a passé à la coupelle 100 parties de cuivre pur, successivement avec 100 parties, 200 parties, etc., de plomb ; chaque fois on s'est arrêté à l'éclair, et on a pesé le bouton de cuivre et l'oxyde de cuivre non absorbé : on en a déduit la quantité de cuivre qui avait été absorbée par la coupelle.

On a calculé, d'après ces nombres, la quantité de plomb consommée pour faire pénétrer 1 partie de cuivre dans la coupelle.

	Pour 100 p. de cuivre on a employé.	Quantité de plomb consommé pour entraîner 1 de cuivre.
Plomb	100 p.	4,70
—	200.	7,00
—	300.	7,50
—	400.	7,90
—	500.	8,00
—	600.	8,15
—	700.	8,50
—	800.	8,75
—	900.	9,53
—	1,000.	10,13
—	1,050.	10,50

En coupellant le cuivre pur, il faut employer dix fois et demie son poids de plomb pour obtenir l'oxydation totale du cuivre, et l'entraînement dans la coupelle de la totalité de l'oxyde de cuivre. Lorsqu'on emploie moins de plomb, il reste une portion du cuivre sur la coupelle, et on voit, d'après le tableau précédent, que plus la proportion du plomb est forte, plus l'oxydation du cuivre est ralentie, plus il faut consommer de plomb pour faire passer dans la coupelle une quantité déterminée de cuivre.

Digitized by Google

Ces observations conduisent à faire une autre série d'expériences, à coupeller un certain poids de cuivre, en ajoutant le plomb par parties, et en cherchant à obtenir comme résultat final la pénétration totale de l'oxyde de cuivre dans la coupelle.

On met d'abord dans la coupelle 1 partie de plomb pour 1 partie de cuivre ; on ajoute 1 partie de plomb lorsque le bain métallique est réduit à peu près à la moitié de son volume primitif ; on continue l'opération en ajoutant ainsi à plusieurs reprises 1 partie de plomb. Après l'addition de m parties de plomb, on pousse la coupellation jusqu'à l'éclair du cuivre.

En répétant l'opération, en prenant $m=3$, $m=4$..., on voit le bouton de cuivre diminuer très-rapidement de volume, à mesure que m est plus grand.

Le cuivre est entièrement absorbé par la coupelle lorsqu'on emploie ainsi de 7 à 8 parties de plomb, quelquefois même pour 6 parties de plomb, lorsque le moufle est un peu chaud.

En résumé, le résultat des diverses séries d'expériences faites sur le cuivre pur, est le suivant :

Lorsqu'on met de suite dans la coupelle la totalité du plomb, il faut près de 11 parties de plomb pour faire pénétrer dans la coupelle 1 partie de cuivre ; on atteint le même résultat avec une quantité moindre, de 6 à 8 parties, lorsqu'on ajoute le plomb par fractions pendant l'opération.

Expériences faites sur les alliages de cuivre et d'argent. — En coupellant des poids égaux d'alliages d'argent et de cuivre avec des quantités déterminées de plomb, on est parvenu à fixer la proportion du minimum de plomb qu'il faut employer pour faire passer tout le cuivre dans la coupelle, le plomb étant mis en une seule fois dans la coupelle.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Composition de l'alliage. Argent.	Cuivre.	Dose de plomb pour 1 d'alliage.	Rapport du plomb au cuivre.
1,000	0	0,50	
950	50	3,00	60,1
900	100	7,00	70,00
800	200	10,00	50,00
700	300	12,00	40,00
600	400	14,00	35,00
500	500	16,00	32,00
400	600	16,00	26,66
300	700	16,00	22,85
200	800	16,00	20,00
100	900	15,00	16,66
50	950	14,00	14,73
0	1,000	11,00	11,00

Digitized by Google

Ces résultats démontrent que l'affinité de l'argent pour le cuivre retarde beaucoup l'oxydation de ce dernier métal; la proportion de plomb nécessaire pour faire passer le cuivre à l'état d'oxyde et dans la coupelle, est d'autant plus grande que l'alliage est à un titre plus élevé.

Nous ferons une observation relativement au résultat indiqué dans la première ligne du tableau, pour la coupellation de l'argent pur. Les expériences ont été faites sur de l'argent en limaille; on ne parvient à le réunir en un bouton bien formé qu'en ajoutant une petite quantité de plomb; on prend ordinairement de 1/3 à 1/2 du poids de l'argent; la perte dans la coupellation est alors tout à fait négligeable.

On peut employer des quantités de plomb moins fortes que celles indiquées dans le tableau précédent pour la coupellation des alliages de cuivre et d'argent. Au lieu de mettre d'abord dans la coupelle la totalité du plomb, on commence l'opération avec le cinquième seulement de la quantité qui serait nécessaire d'après le titre de l'alliage; on ajoute à deux reprises un nouveau cinquième, et on continue l'opération jusqu'à l'éclair; le bouton d'argent est ordinairement exempt de cuivre.

En opérant ainsi, on emploie moins de plomb, mais on n'obtient pas un résultat plus favorable; la coupellation dure tout aussi longtemps et la perte d'argent n'est pas notablement plus faible. On s'expose, en outre, à obtenir un bouton d'argent un peu cuivreux; il faut alors le passer de nouveau à la coupelle avec du plomb, et cette seconde opération augmente sensiblement la perte.

Les nombres cités dans le tableau précédent sont très-utiles à consulter; mais ils donnent seulement une indication sur les quantités de plomb qu'il convient d'employer pour un alliage dont le titre est approximativement connu.

Les résultats obtenus varient avec la température, avec l'activité du courant d'air qui passe dans le moufle, avec la disposition du four. Deux opérateurs différents n'emploient pas la même quantité de plomb pour le même alliage, et généralement ils n'arrivent pas au même nombre pour le titre; l'écart est souvent de plusieurs millièmes. On ne doit pas s'en étonner : les causes d'inexactitude sont nombreuses.

D'un côté, on perd une fraction variable de l'argent; d'un

Digitized by Google

autre côté, le bouton d'argent retient une quantité presque toujours appréciable de plomb et de cuivre. Il n'y a pas compensation exacte entre ces causes d'erreur, et dans une coupellation bien conduite, les causes de perte sont dominantes; le poids du bouton conduit à un titre trop faible.

Désignant par le nom de *perte* la différence entre le titre réel et le titre calculé d'après le poids du bouton d'argent, la perte est rarement inférieure à 4 millièmes pour les monnaies, pour les bijoux, pour l'argenterie, en général pour les alliages dont le titre est compris entre 400 et 950 millièmes. Elle est moindre pour les alliages plus pauvres que 400 millièmes et pour l'argent presque pur.

Elle n'est pas constante, c'est-à-dire que le même opérateur, ayant une longue habitude de la coupellation, n'obtient pas, à coup sûr, deux boutons d'argent rigoureusement égaux, en répétant la coupellation du même alliage à quelques jours d'intervalle. Ce sont ces incertitudes dans les résultats qui ont fait abandonner la voie sèche, et adopter la voie humide, pour la détermination du titre des monnaies, et des autres alliages riches en argent.

Coupellation directe de la galène et du sulfure d'argent. — On peut déterminer avec une assez grande approximation la teneur en argent de la galène et du sulfure d'argent, en les passant à la coupelle avec deux fois leur poids de plomb pauvre.

Pour que la coupellation directe soit possible, il faut que les minéraux renferment une très-faible proportion (au plus 5 pour 100) de gangues terreuses ou métalliques.

Il suffira de décrire l'opération pour la galène.

On opère sur 10 grammes de minerai porphyrisé. La porphyrisation est indispensable, car la galène, réduite seulement en sable très-fin, décrépite vivement lorsqu'elle est exposée brusquement au rouge.

On place le minerai dans une feuille de plomb, pesant de 20 à 25 grammes; on plie la feuille de manière à lui donner la forme d'une boule presque sphérique; les plis doivent être disposés de telle sorte qu'on ne risque pas de perdre une partie du minerai en saisissant la boule avec des pinces, et en la transportant dans la coupelle préalablement chauffée au rouge.

Digitized by Google

On place devant la coupelle quelques gros charbons, afin d'empêcher l'arrivée de l'air jusqu'au moment où les matières chargées ont pris la température du moufle, ce qui a lieu en cinq ou six minutes. On écarte alors un peu les charbons de manière à ne laisser arriver l'air qu'en faible quantité sur la coupelle.

Dans cette première phase de l'opération, le plomb métallique absorbe une partie de l'argent du minerai ; l'effet est analogue à celui qui a lieu dans la scorification ; mais l'absorption de l'argent est moins complète, parce que le plomb est en proportion moins considérable, et surtout parce qu'il n'est pas aussi intimement mélangé avec le minerai.

Dès que l'air peut arriver sur la coupelle, le grillage commence ; une partie du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, une autre partie passe à l'état de sulfate de plomb. Il paraît y avoir réaction entre le sulfate de plomb formé et le sulfure qui n'est pas encore oxydé. On voit, au bout de très-peu de temps, le volume du bain métallique augmenter notablement, et le bain se recouvrir presque entièrement d'une croûte solide de sulfate de plomb. On peut alors enlever tous les charbons, et on active le feu.

Le sulfate de plomb est promptement dissous par la litharge produite, et le bain se découvre complétement moins de vingt minutes après le commencement de l'opération. A partir de ce moment, on continue la coupellation comme celle du plomb pur.

Les gangues terreuses et les sulfures métalliques, tels que la blende et la pyrite, lorsqu'ils sont en faible proportion, ne rendent pas l'opération plus difficile. Le quartz et toutes les gangues siliceuses sont aisément dissous par la litharge et entraînés dans la coupelle ; la chaux et les oxydes métalliques produits par le grillage des sulfures, restent sur la coupelle en formant un anneau scoriacé très-peu épais. La scorie se produit dès le commencement de l'opération, avant même que le sulfate de plomb soit entièrement absorbé par la coupelle ; il n'en résulte ordinairement aucun inconvénient.

Observations. — Les parties difficiles de l'opération sont le grillage très-lent du sulfure de plomb, et la dissolution progressive du sulfate par la litharge.

Si l'oxydation a lieu trop rapidement, l'action chimique est tellement vive qu'il y a volatilisation partielle du sulfure de plomb, et même perte de matières par projections ; il se produit

Digitized by Google

beaucoup de sulfate de plomb. Il importe d'expulser le plus possible de soufre à l'état d'acide sulfureux et d'éviter les pertes par volatilisation et par projections ; il est donc essentiel de commencer l'opération comme nous l'avons recommandé, de ne laisser arriver l'air qu'en proportion limitée et de chercher à produire la réaction du sulfate sur le sulfure : ce sont les conditions qui, seules, peuvent donner de la tranquillité au grillage et réduire au mininum la quantité de sulfate de plomb qu'il faudra faire absorber.

Le sulfate de plomb doit être dissous très-progressivement par la litharge, ou bien l'oxyde doit être en très-grand excès relativement au sulfate de plomb. On cherche ordinairement à réaliser cette dernière condition en chauffant un peu fortement et en laissant l'air arriver en grand excès sur le bain ; on y trouve l'avantage de rendre la coupellation moins longue et de diminuer ainsi la perte d'argent. Dans tous les cas, si le sulfate de plomb est entraîné par une proportion trop faible de litharge, la coupelle se fend, et il faut recommencer l'opération.

On passe rarement à la coupelle les galènes qui contiennent une forte proportion de gangues terreuses, de blende ou de pyrite ; on réussirait cependant assez bien en ajoutant plus de plomb ; mais l'opération durerait très-longtemps, la perte d'argent serait très-forte.

On évite également de coupeller directement les galènes qui renferment quelques centièmes de sulfure d'antimoine ou de cuivre gris, parce que l'antimoniate et l'arséniate de plomb qui se produisent font presque toujours fendre les coupelles.

Pour les galènes à peu près pures, on obtient, par coupellation directe, des teneurs égales, et même plus élevées que celles auxquelles on est conduit par les essais divisés en deux opérations (production du culot de plomb, coupellation du culot). En général, on préfère passer par les deux opérations, parce qu'on peut calculer le rendement en plomb des minerais, et les teneurs en argent des minerais et des plombs d'œuvre.

Coupellation directe du sulfure de cuivre. — La coupellation directe du sulfure de cuivre argentifère réussit plus facilement encore que celle de la galène presque pure. On obtient un bouton d'argent exempt de cuivre en employant une proportion de

Digitized by Google

plomb relativement très-faible, de beaucoup inférieure à celle qui serait nécessaire pour la coupellation d'un alliage de cuivre et d'argent.

On enveloppe 10 grammes du minerai porphyrisé dans une feuille de plomb pauvre, pesant de 25 à 30 grammes. On porte la boule dans une coupelle préalablement chauffée au rouge, et on conduit l'opération comme nous venons de l'indiquer pour une galène pure. Il se forme très-peu de sulfate de plomb ; la plus grande partie du soufre est expulsée à l'état d'acide sulfureux ; tout le cuivre passe dans la coupelle.

On ne peut expliquer que d'une seule manière la différence que présentent la coupellation des alliages de cuivre et d'argent et celle du sulfure du cuivre argentifère.

Lorsqu'on opère sur un alliage, le plomb n'enlève au cuivre qu'une partie de l'argent; les deux métaux, argent et plomb, retardent l'oxydation du cuivre, l'un par son affinité chimique, et tous les deux par action mécanique, c'est-à-dire en s'opposant, par leur présence, à l'intimité du contact de l'oxygène de l'air avec le cuivre.

Au contraire, quand on coupelle le sulfure de cuivre avec addition de 2 à 3 parties de plomb, le sulfure de cuivre n'est pas décomposé par le plomb, et ce métal absorbe à peu près la totalité de l'argent dès le commencement de l'opération ; le cuivre passe de l'état de sulfure à l'état d'oxyde par l'action de l'air ; il ne se forme pas d'alliage de cuivre et d'argent.

En essayant le même minerai de sulfure de cuivre successivement par coupellation directe, et par production d'un culot de plomb, on arrive à une teneur plus élevée par le premier de ces deux modes d'essai.

Digitized by Google

CHAPITRE XXII.

OR. $Au = 1243,00$.

L'or très-divisé est d'une couleur assez variable du brun foncé au pourpre. En feuilles extrêmement minces, il est un peu translucide et paraît vert par transparence. L'or en feuilles d'une épaisseur appréciable, en fils ou en masses, est d'un beau jaune très-légèrement rougeâtre. Il a un bel éclat métallique, qui ne se ternit pas au contact de l'air humide.

C'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux. Sa ténacité est assez grande; il est mou et se laisse travailler avec beaucoup de facilité. Cependant il prend, dans un grand nombre de circonstances, de l'aigreur et un peu d'élasticité; on peut lui rendre aisément ses propriétés normales par le *recuit*.

La densité de l'or fondu est de 19,40; elle augmente par l'écrouissage jusqu'à 19,65.

L'or entre en fusion au rouge vif; il devient alors d'un vert bleuâtre clair; il n'est pas sensiblement volatil aux températures qui sont produites dans les fourneaux ordinairement employés dans les laboratoires et dans les usines. On peut faire cristalliser l'or par refroidissement très-lent; les cristaux dérivent du cube.

L'acide sulfurique n'attaque pas l'or, même à l'aide de la chaleur; on emploie cet acide dans l'industrie pour la séparation de l'or et de l'argent.

L'acide azotique étendu est également sans action sur l'or; le même acide concentré, à l'aide de la chaleur, dissout un peu d'or lorsqu'on le fait agir sur le métal très-divisé ou sur des alliages de l'or avec le cuivre, avec le fer, ou avec d'autres métaux facilement attaquables par l'acide azotique.

L'acide chlorhydrique très-concentré est presque sans action sur l'or très-divisé; il n'attaque pas du tout l'or en fils, en feuilles ou en grains de dimensions appréciables. L'eau régale et tous les mélanges d'hydracides avec des acides oxygénés, avec des sels

Digitized by Google

ou des oxydes, qui sont capables de produire du chlore, du brome, etc., attaquent l'or avec la plus grande facilité.

Les dissolutions alcalines sont sans action, même sur le métal très-divisé ; au contraire, les dissolutions un peu concentrées des sulfures alcalins dissolvent l'or avec rapidité lorsque le métal est divisé, avec lenteur quand on opère sur l'or travaillé.

Par voie sèche, les alcalis caustiques et les carbonates alcalins n'agissent sur l'or qu'au contact de l'air; l'or est partiellement oxydé; l'oxydation a lieu cependant avec une extrême lenteur. L'or s'oxyde plus facilement au contact de l'air, à une température élevée, en présence des borates et des silicates alcalins, et même en présence des silicates contenant seulement de l'alumine, de la chaux et des oxydes métalliques. Les scories qui sont obtenues dans le traitement des minerais aurifères renferment toujours un peu d'oxyde d'or.

L'or a peu d'affinité pour l'oxygène; il ne se combine directement avec lui qu'en présence des alcalis, des borates alcalins et de quelques oxydes métalliques. **Or et oxygène.**

On a réussi à préparer deux oxydes, auxquels on attribue les formules Au^2O, Au^2O^3. Ils sont tous les deux décomposés par la chaleur, et même par la lumière; ils acquièrent une stabilité très-remarquable lorsqu'ils sont combinés avec certains corps, notamment quand ils entrent dans la composition des silicates.

Les oxydes isolés sont réduits avec une grande facilité, et à une température peu élevée, par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, et généralement par tous les corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène.

L'or ne se combine pas directement avec le soufre; il est facilement transformé en sulfure par les persulfures alcalins, par voie humide comme par voie sèche. On connaît deux sulfures, leurs compositions sont représentées par les formules Au^2S, Au^2S^3. Tous les deux sont peu stables lorsqu'ils sont isolés; ils laissent dégager la totalité de leur soufre au-dessous du rouge. **Or et soufre.**

Le protosulfure est difficile à préparer. Dans les opérations analytiques, on ne produit que le persulfure; nous désignerons ce composé sous le nom de *sulfure d'or*.

Sulfure Au^2S^3. — On produit ce sulfure isolé seulement par voie humide; par voie sèche, on ne peut l'obtenir qu'en combinaison avec les sulfures alcalins et avec divers sulfures métalli-

Digitized by Google

ques. En faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution étendue de chlorure d'or, on précipite la totalité du métal à l'état de sulfure : le précipité est d'un jaune foncé; il est floconneux, très-volumineux, difficile à laver.

Par dessiccation à 100 degrés, il devient d'un brun presque noir. Il est partiellement décomposé par les dissolutions alcalines concentrées, chauffées à 100 degrés; une partie de l'or se sépare à l'état métallique, une autre partie se dissout à l'état de sulfure double.

Le sulfure d'or encore humide, ou desséché à 100 degrés, se dissout rapidement dans les dissolutions des sulfures alcalins. Les dissolutions des monosulfures de potassium et de sodium, en dissolvant le sulfure d'or, prennent une couleur assez foncée, d'un jaune rougeâtre. Traitées par l'acide chlorhydrique très-étendu, elles laissent déposer le sulfure d'or. Le précipité ainsi produit est très-volumineux; il se rassemble très-lentement, en sorte qu'il est presque impossible de lui enlever par lavage les sels alcalins dont il est imprégné. On utilise difficilement, dans les analyses, la précipitation du sulfure d'or par l'action de l'acide chlorhydrique sur les dissolutions qui contiennent ce sulfure dissous dans les sulfures alcalins.

Par voie sèche, le sulfure d'or se combine aisément avec les sulfures alcalins et avec un grand nombre de sulfures métalliques; ces sulfures doubles sont indécomposables par la chaleur. En traitant par l'eau les composés formés par les sulfures acalins, on dissout la totalité du sulfure d'or. Les sulfures doubles formés par les sulfures métalliques sont insolubles dans l'eau; ceux qui contiennent des sulfures facilement attaquables par l'acide chlorhydrique sont décomposés par cet acide avec dégagement d'hydrogène sulfuré et séparation du sulfure d'or. Le sulfure ainsi produit n'est pas très-gélatineux.

Le sulfure d'or, Au^2S^3, contient :

Or	80,50
Soufre	19,50
	100,00

Or et arsenic.

L'or et l'arsenic se combinent directement à l'aide de la chaleur : il suffit d'une faible proportion d'arsenic pour modifier la

Digitized by Google

couleur et les propriétés de l'or ; le métal devient blanc et très-cassant.

En chauffant très-fortement l'or combiné avec l'arsenic, on volatilise la plus grande partie, mais non pas la totalité du métalloïde. Pour enlever à l'or les dernières traces d'arsenic, on doit le passer à la coupelle avec une certaine quantité de plomb.

On n'a pas préparé d'arseniure d'or nettement défini.

L'or est rapidement attaqué par le chlore, par voie humide et par voie sèche ; on a préparé deux chlorures, dont les compositions sont représentées par les formules Au^2Cl, Au^2Cl^3. Or et chlore.

Protochlorure Au^2Cl. — Le protochlorure est d'un jaune pâle ; il se décompose lentement à la lumière, au contact de l'eau, en or métallique et en perchlorure ; il est assez stable dans l'obscurité, au moins à la température ordinaire ; il est complétement décomposé au-dessous du rouge sombre. Il est insoluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante le décompose rapidement en métal et en perchlorure ; ce dernier se dissout.

Les dissolutions alcalines étendues agissent assez lentement sur le protochlorure et le transforment en protoxyde. Les dissolutions concentrées et bouillantes de potasse et de soude le décomposent avec rapidité ; une partie de l'or se sépare à l'état métallique, une autre partie se dissout, probablement à l'état d'aurate alcalin.

Le protochlorure se dissout dans l'acide chlorhydrique ; il est décomposé par l'acide sulfurique, par l'acide azotique, etc. Ces acides séparent en général une partie de l'or à l'état métallique.

On obtient le protochlorure en chauffant le perchlorure avec beaucoup de précaution, à une température un peu supérieure à 200 degrés, tant qu'il se dégage du chlore. La décomposition du perchlorure n'étant jamais totale, il faut traiter la matière calcinée par l'eau froide et dans l'obscurité, pour enlever au protochlorure les dernières traces de perchlorure.

Perchlorure Au^2Cl^3. — Ce composé est ordinairement désigné sous le nom de *chlorure d'or*. Il est d'un rouge brun très-foncé, déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; les dissolutions sont rouges lorsqu'elles sont concentrées, et d'un jaune rougeâtre lorsqu'elles sont étendues.

Il se dissout bien dans l'éther ; la dissolution est d'abord d'un rouge assez vif ; elle se divise bientôt en deux couches : l'une

Digitized by Google

incolore et contenant seulement de l'eau et de l'acide chlorhydrique, l'autre d'un beau jaune et renfermant la totalité de l'or à un état chimique encore indéterminé. La liqueur jaune portait autrefois le nom d'*or potable*.

En évaporant avec lenteur la dissolution de chlorure d'or dans l'eau, on obtient le chlorure anhydre, non décomposé. Le résidu de l'évaporation à sec, chauffé au delà de 100 degrés, laisse dégager du chlore; la transformation en protochlorure n'est à peu près complète qu'après un temps assez long, et lorsqu'on a fait chauffer au moins à 200 degrés.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique dans la dissolution rouge de chlorure d'or, la liqueur devient immédiatement jaune; elle donne, par évaporation lente, des cristaux jaunes, non déliquescents, de *chlorhydrate de chlorure d'or*. Les cristaux abandonnent de l'acide chlorhydrique lorsqu'on les fait chauffer à 100 degrés. Il est difficile d'obtenir l'expulsion totale de l'acide par dessiccation très-prolongée à 100 degrés seulement; en chauffant un peu plus, on obtient un dégagement de chlore et d'acide chlorhydrique; la matière desséchée contient alors un mélange en proportions variables de chlorure d'or et de protochlorure.

Le chlorure d'or forme des composés cristallisables avec les chlorures alcalins, alcalins terreux, et métalliques. Ces chlorures doubles peuvent être représentés par la formule $RCl + Au^2Cl^3 + mHO$. Dans les chlorures doubles qui ont été analysés, le nombre m d'équivalents d'eau est au moins égal à 4.

En se combinant avec certains chlorures, le chlorure d'or acquiert une plus grande stabilité. Les chlorures doubles d'or, de potassium et de sodium peuvent être desséchés, et chauffés au-dessus de 200 degrés, sans qu'il y ait dégagement de chlore. Plusieurs chlorures doubles laissent, au contraire, dégager du chlore lorsqu'on cherche à leur enlever l'eau par dessiccation à 100 degrés, ou à une température un peu plus élevée.

Le chlorure d'or est décomposé avec plus ou moins de rapidité par tous les corps qui ont une certaine affinité pour le chlore: nous avons cité dans les volumes précédents quelques exemples de cette facile décomposition. Lorsqu'il s'agit de précipiter entièrement l'or à l'état métallique, on fait agir le sulfate de protoxyde de fer ou l'acide oxalique sur la dissolution de chlorure d'or un peu concentrée, acidifiée par l'acide chlorhydrique.

Digitized by Google

Nous insisterons seulement sur les actions de ces deux agents réducteurs.

Sulfate de protoxyde de fer. — On ajoute le sulfate en assez grand excès dans la liqueur chlorhydrique; on fait chauffer à 50 degrés environ; on opère dans une fiole imparfaitement bouchée, afin d'éviter autant que possible l'action de l'air sur le sel de protoxyde de fer.

La liqueur devient d'abord d'un beau vert; l'or commence à se précipiter sous forme d'une poudre brune. A mesure que la précipitation du métal fait des progrès, la couleur verte passe au bleu. Cette dernière teinte s'affaiblit de plus en plus; elle disparaît lorsque l'or est entièrement précipité. Il faut en général beaucoup de temps pour atteindre ce résultat. Lorsqu'il s'agit, dans une analyse, de précipiter environ 1 gramme d'or contenu dans une liqueur chlorhydrique fortement acide, on ne peut pas ordinairement obtenir la réduction totale du chlorure d'or par le sulfate de fer en moins de quarante-huit heures.

L'or ainsi obtenu est très-divisé; il faut une grande attention pour le laver et pour le recevoir sur un filtre, sans en perdre une portion appréciable.

Acide oxalique. — On fait agir dans une capsule l'acide oxalique ou l'oxalate de potasse en grand excès sur la dissolution chlorhydrique, faiblement acide, du chlorure d'or. On fait chauffer à 100 degrés; on ajoute de l'eau à mesure que le volume du liquide diminue par l'évaporation.

La décomposition du chlorure d'or commence promptement; elle fait même des progrès assez rapides tant que la liqueur contient une quantité un peu notable du chlorure métallique. Elle devient de plus en plus lente lorsqu'il ne reste plus que peu de chlorure non décomposé. La majeure partie de l'or est précipitée en quelques heures, et il faut souvent plus de quarante-huit heures pour achever la précipitation. L'or se dépose sous forme de petites écailles de couleur jaune, et douées de l'éclat métallique; il est très-facile de le laver et de le recevoir sans perte sur un filtre.

Le chlorure d'or contient :

Or	65,16
Chlore	34,84
	100,00

Digitized by Google

Or et brome.

On connaît deux bromures d'or; celui qu'on obtient avec le plus de facilité est le perbromure. Sa composition est représentée par la formule Au^2Br^3. Il est d'un gris foncé, très-soluble dans l'eau ; la dissolution est d'un brun rougeâtre lorsqu'elle est concentrée ; elle donne des cristaux par évaporation lente. Le bromure est facilement décomposé par la chaleur ; il forme des bromures doubles avec les bromures alcalins, alcalins terreux et métalliques.

Le sulfate de protoxyde de fer et l'acide oxalique agissent sur le bromure à peu près comme sur le chlorure.

Or et iode.

On a préparé deux iodures : Au^2Io, Au^2Io^3.

Le protoiodure est celui qui se produit ordinairement ; il est d'un jaune verdâtre, et insoluble dans l'eau froide. C'est en raison de cette insolubilité de l'iodure que l'or est à peine attaqué par l'iode, par voie humide, tandis qu'il est rapidement dissous par le brome et par le chlore.

L'iodure est un peu soluble dans l'eau bouillante ; il se dissout en plus grande proportion dans les dissolutions concentrées des iodures alcalins. Mais les dissolutions contiennent l'or à l'état de periodure.

Il ne résiste pas à une température supérieure à 150 degrés. Les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, très-étendus sont, à froid, presque sans action sur l'iodure d'or ; les mêmes acides un peu concentrés le décomposent facilement, surtout à l'aide d'une douce chaleur.

Alliages.

L'or se combine facilement avec presque tous les métaux ; nous dirons seulement quelques mots des principaux alliages.

Fer. — L'or et le fer peuvent se combiner en toute proportion. Les alliages qui contiennent de 8 à 10 pour 100 de fer sont d'un blanc jaunâtre, ductiles, tenaces, d'une assez grande dureté, et susceptibles de prendre un très-beau poli.

On emploie en bijouterie, sous le nom d'*or gris*, des alliages qui renferment de 15 à 20 pour 100 de fer ; ils sont d'un gris très-légèrement jaunâtre, très-durs ; ils se laissent bien travailler, et ils prennent un beau poli. Les alliages qui contiennent de 75 à 80 pour 100 de fer sont aussi blancs que l'argent ; ils ont une très-grande dureté ; on peut encore les travailler au marteau. Dans la combinaison de l'or avec le fer il y a dilatation.

Ces alliages sont tous attaqués par l'eau régale, qui dissout les

Digitized by Google

deux métaux. L'acide azotique n'enlève que très-difficilement la totalité du fer à l'or ; les alliages qui contiennent peu de fer sont très-incomplétement attaqués par cet acide. L'acide chlorhydrique dissout le fer avec encore plus de difficulté que l'acide azotique. L'acide sulfurique un peu étendu, agissant à une température voisine de 100 degrés sur les alliages réduits en limaille très-fine, sépare plus nettement l'or en dissolvant tout le fer.

Cuivre. — L'or et le cuivre ont une très-grande affinité l'un pour l'autre ; il y a dilatation dans la combinaison des deux métaux. Le cuivre donne à l'or une couleur rougeâtre très-prononcée ; il ne diminue pas beaucoup sa ductilité et il augmente notablement sa dureté.

L'alliage le plus dur est celui qui contient environ 12 pour 100 de cuivre ; le maximum de dureté doit répondre à la combinaison de 3 équivalents de cuivre avec 7 équivalents d'or.

Les monnaies françaises contiennent 10 pour 100 de cuivre ; les bijoux et la vaisselle renferment de 8 à 25 pour 100 de cuivre. Dans la plupart des pays étrangers, les titres des monnaies d'or diffèrent notablement de celui qui a été adopté en France.

Les alliages d'or et de cuivre ne sont pas notablement attaqués par l'acide chlorhydrique. L'acide azotique dissout la majeure partie du cuivre, mais il enlève difficilement à l'or la totalité du cuivre, au moins lorsqu'on le fait agir sur des alliages qui renferment une forte proportion d'or. Lorsque l'acide azotique dissout la totalité du cuivre, il dissout en même temps un peu d'or. L'eau régale attaque rapidement tous les alliages d'or et de cuivre, en dissolvant les deux métaux.

Zinc. — Le zinc se combine aisément avec l'or ; il y a contraction dans la combinaison. Les alliages sont d'un blanc plus ou moins jaunâtre, suivant la proportion du zinc ; ils sont assez durs, peu ductiles et peu malléables ; ils peuvent prendre un très-beau poli, mais ils sont tous trop cassants pour être utilisés dans l'industrie. Ils se comportent avec les acides à peu près comme les alliages de fer et d'or. Soumis à une calcination très-forte, les alliages laissent volatiliser la totalité du zinc ; les vapeurs de ce métal entraînent toujours un peu d'or.

Étain et antimoine. — Ces deux métaux forment avec l'or des alliages très-fusibles, mais très-peu ductiles ; il suffit d'une proportion très-faible, de 1 à 2 pour 100 d'étain ou d'antimoine,

Digitized by Google

pour rendre l'or très-aigre. La couleur des alliages varie du gris jaunâtre au gris presque blanc. Ils ne sont facilement attaqués que par l'eau régale. Il y a contraction dans la combinaison de l'or avec l'antimoine et avec l'étain.

Plomb. — Le plomb se combine avec la plus grande facilité avec l'or ; les alliages sont d'un gris plus ou moins jaunâtre, d'une faible dureté ; ils ne sont ni ductiles ni malléables ; il suffit même d'une très-faible proportion de plomb pour enlever à l'or toute ductilité. Les alliages sont très-fusibles. Lorsqu'on les passe à la coupelle, le plomb s'oxyde en totalité, et la litharge, absorbée par la coupelle, n'entraîne qu'une quantité négligeable d'or.

L'acide azotique sépare assez bien le plomb de l'or lorsque les alliages sont suffisamment divisés. L'eau régale attaque aisément les alliages en dissolvant les deux métaux.

Argent. — L'or et l'argent se combinent en toute proportion ; mais lorsqu'on maintient longtemps en fusion tranquille les alliages qui renferment beaucoup d'argent, il se produit dans la masse une liquation ; les parties voisines de la surface ne contiennent plus que de l'argent faiblement aurifère, tandis que vers le fond de la masse en fusion se trouve un alliage qui renferme 5 parties d'or pour 1 partie d'argent.

L'argent donne à l'or une couleur verdâtre lorsque la proportion de l'argent n'est pas trop forte. Les alliages qui contiennent plus de 50 pour 100 d'argent sont presque blancs. L'alliage employé en bijouterie sous le nom d'*or vert* contient 30 pour 100 d'argent et 70 pour 100 d'or.

L'argent en se combinant avec l'or lui donne de la dureté, un peu d'élasticité, et ne lui enlève pas notablement de ductilité.

Les alliages qui contiennent au moins 80 pour 100 d'argent sont entièrement attaqués par l'acide azotique ; l'argent seul est dissous ; l'or reste presque nettement insoluble. Les alliages qui contiennent beaucoup d'or sont au contraire difficilement attaqués par l'acide azotique ; l'or indissous retient une portion fort appréciable de l'argent.

L'acide sulfurique concentré attaque les alliages à la température de 100 degrés ; il dissout la totalité de l'argent lorsque ce métal est en proportion assez forte ; l'or reste plus nettement insoluble que dans le cas où l'on fait agir l'acide azotique.

L'eau régale attaque incomplétement les alliages qui renfer-

Digitized by Google

ment beaucoup d'argent, et dissout la totalité de l'or contenu dans les alliages qui ne sont pas trop riches en argent; en étendant la liqueur acide d'une très-grande quantité d'eau, on obtient la séparation très-nette des deux chlorures d'argent et d'or. Le chlorure d'argent insoluble peut être entièrement débarrassé par des lavages du chlorure d'or dont il est imprégné.

Platine. — On obtient des mélanges homogènes d'or et de platine en chauffant très-fortement les deux métaux. Tous sont ductiles et malléables. La couleur se rapproche de celle du platine pur lorsque la proportion de l'or ne dépasse pas 20 pour 100; les alliages qui contiennent moins de 10 pour 100 de platine ont tout à fait la couleur de l'or.

Ces alliages ne sont pas attaqués par l'acide azotique, par l'acide chlorhydrique, etc.; ils sont aisément dissous par l'eau régale.

Les alliages qui renferment en même temps de l'argent sont plus roides et plus élastiques; ils sont très-ductiles; ils sont blancs lorsque l'or n'est pas en quantité dominante.

Les alliages d'or, d'argent et de platine sont attaqués par l'acide azotique; lorsque l'argent est en proportion suffisamment grande, tout l'argent et en même temps tout le platine sont dissous par l'acide, l'or seul reste indissous.

L'or se combine également avec facilité avec les métaux qui accompagnent le platine dans ses minerais; les alliages sont généralement très-durs.

Mercure. — L'or se combine rapidement avec le mercure; une feuille d'or blanchit presque immédiatement au contact de la vapeur de mercure; les grains d'or très-petits que contiennent les sables aurifères se dissolvent en quelques heures dans le mercure liquide; mais les grains un peu gros échappent à l'amalgamation. Ce fait est bien connu dans l'industrie. On cherche toujours à séparer par lavages, et en profitant de leur grande densité, tous les grains de dimensions appréciables; on n'applique l'amalgamation qu'aux matières (minerais, sables, produits divers) contenant l'or très-divisé.

L'amalgame qui contient 2 parties d'or pour 1 partie de mercure est solide; on peut l'obtenir cristallisé en prismes; celui qui renferme 7 parties de mercure pour 1 partie d'or est mou et pétrissable; il faut employer plus de 10 parties de mercure pour dissoudre 1 partie d'or, et pour obtenir un amalgame liquide.

Digitized by Google

Par compression dans une peau de chamois on sépare la plus grande partie du mercure; il reste dans la peau un amalgame solide ; sa composition dépend de l'énergie de la compression.

En chauffant progressivement jusqu'au rouge un amalgame d'or, on volatilise la totalité du mercure; les vapeurs n'entraînent pas une proportion d'or appréciable ; il y a au contraire un peu d'or entraîné lorsque la distillation est conduite trop rapidement

§ 1. — Combinaisons de l'or avec l'oxygène.

Le protoxyde d'or est peu stable ; il ne forme pas de combinaisons salines, et on n'a presque jamais occasion de le produire dans les opérations analytiques. Le peroxyde est un peu plus stable ; il se comporte avec les bases fortes comme un véritable acide ; il peut se combiner avec un certain nombre d'acides, mais les dissolutions n'offrent pas les caractères des sels.

PROTOXYDE D'OR. Au^2O.

Le protoxyde est difficile à préparer à l'état de pureté ; on l'obtient en décomposant le protochlorure par une dissolution très-étendue de potasse, ou bien en faisant agir sur une dissolution de chlorure d'or l'azotate d'oxydule de mercure en proportion convenable.

Il est d'un brun violet très-foncé, presque noir. Il devient d'un bleu violacé à la température de 100 degrés ; chauffé un peu plus fortement, il se décompose en totalité.

Il est insoluble dans l'eau, à froid ; il reste, en partie, très-longtemps en suspension ; il se rassemble rapidement lorsqu'on fait chauffer pendant quelque temps à 100 degrés.

L'acide chlorhydrique le décompose en or métallique et en chlorure d'or qui se dissout : les acides bromhydrique et iodhydrique le transforment au contraire en protobromure et en proto-iodure. Les oxacides étendus ne l'attaquent pas ; les acides un peu concentrés le décomposent, et séparent une partie de l'or à l'état métallique. Le protoxyde se dissout dans l'eau régale ; la liqueur contient l'or à l'état de perchlorure.

Digitized by Google

Il n'est pas notablement soluble dans les dissolutions de potasse et de soude.

Le protoxyde contient :

Or	96,13
Oxygène	3,87
	100,00

PEROXYDE D'OR. Au^2O^3.

On connaît le peroxyde d'or anhydre et hydraté. On obtient l'oxyde anhydre en décomposant par l'acide azotique concentré l'aurate de zinc ou l'aurate de magnésie. On produit l'hydrate en traitant ces composés par l'acide azotique très-étendu, ou bien en décomposant le chlorure d'or par le carbonate de soude.

L'oxyde anhydre est d'un brun foncé, presque noir ; il est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique, sulfurique et acétique étendus : les mêmes acides concentrés n'en dissolvent qu'une très-petite quantité. Il est presque insoluble dans les dissolutions alcalines, étendues et froides.

L'hydrate est volumineux, gélatineux, d'un beau rouge : il ressemble beaucoup à l'hydrate de peroxyde de fer précipité par l'ammoniaque. Il est un peu soluble dans les acides azotique, sulfurique et acétique concentrés ; il est presque insoluble dans ces acides étendus.

Il se dissout facilement dans les dissolutions alcalines concentrées, surtout à l'aide de la chaleur ; les liqueurs sont assez fortement colorées en jaune lorsqu'elles ne sont pas trop étendues ; elles ne se troublent pas quand on les étend d'eau.

L'acide oxalique décompose rapidement l'oxyde d'or, anhydre ou hydraté, à une température voisine de 100 degrés : il se produit de l'or métallique et de l'acide carbonique. Plusieurs acides et matières organiques enlèvent également l'oxygène à l'or, à l'aide de la chaleur : mais pour l'acide oxalique seul il y a production d'acide carbonique.

L'acide chlorhydrique et l'eau régale dissolvent aisément l'oxyde d'or ; les liqueurs acides contiennent l'or à l'état de chlorure ou de chlorhydrate de chlorure.

L'oxyde d'or contient :

Or	89,23
Oxygène	10,77
	100,00

Digitized by Google

COMBINAISONS SALINES.

Dans les opérations analytiques on obtient l'oxyde d'or combiné avec les bases énergiques, ou bien l'or en dissolution dans l'acide chlorhydrique ou dans l'eau régale. Nous indiquerons les principaux caractères des *aurates*, et ceux de la dissolution chlorhydrique.

Aurates. — L'oxyde d'or forme des composés solubles avec la potasse, la soude et la baryte. Avec la magnésie, l'oxyde de zinc et divers oxydes métalliques, il forme des *aurates* insolubles ou peu solubles dans l'eau : ces divers composés sont entièrement dissous par l'acide chlorhydrique, employé en excès; les acides oxygénés, tels que l'acide azotique et l'acide sulfurique étendus d'eau, séparent à peu près nettement l'oxyde d'or.

Les acides agissent de la même manière sur les dissolutions des aurates solubles : ainsi, par exemple, lorsqu'on verse progressivement de l'acide chlorhydrique faible dans une dissolution d'aurate de potasse, on obtient un précipité d'oxyde d'or hydraté, qui se redissout facilement dans un excès d'acide. Dans les mêmes conditions, les acides azotique et sulfurique ne redissolvent pas le précipité d'oxyde d'or.

Lorsqu'on fait agir l'acide azotique ou l'acide sulfurique sur une dissolution d'aurate alcalin, en faisant varier le degré de concentration des liqueurs, on peut obtenir de l'oxyde d'or anhydre ou hydraté, d'une couleur variable du noir au brun rougeâtre. L'oxyde est toujours très-difficile à laver : on prépare l'oxyde d'or plus pur en faisant agir l'acide azotique sur l'aurate de magnésie ou sur l'aurate de zinc.

L'oxyde d'or, combiné avec les bases énergiques, n'est pas aussi facilement décomposé que l'oxyde isolé par la chaleur et par les corps avides d'oxygène. On ne parvient même pas à ramener tout l'or à l'état métallique en faisant chauffer au rouge l'aurate de potasse ou l'aurate de soude, ou bien en faisant agir longtemps l'oxalate de potasse sur la dissolution concentrée des aurates alcalins.

Dissolution chlorhydrique. — La dissolution acide de chlorure d'or tache presque immédiatement la peau en brun violacé; elle

Digitized by Google

laisse déposer l'or à l'état métallique sous l'action d'un grand nombre de matières organiques et de composés inorganiques ayant de l'affinité pour l'oxygène.

Presque tous les métaux en précipitent rapidement l'or sous forme d'une poudre brune très-lourde.

Une dissolution de potasse ou de soude, ajoutée progressivement, même en grand excès, ne produit aucun précipité lorsque l'acide chlorhydrique libre est en quantité suffisante. Il se forme d'abord un chlorure double soluble, qui est ensuite décomposé partiellement par l'alcali en excès, avec production d'aurate alcalin, également soluble.

Quelquefois cependant, lorsque l'alcali contient une petite quantité de substances organiques, il se forme à la longue un léger précipité brun ou noir, de protoxyde d'or. Ce précipité ne se produit pas quand les alcalis ont été convenablement préparés.

L'ammoniaque, employée en excès, produit un précipité pulvérulent et jaune, d'or fulminant. Ce composé détone avec violence par une douce chaleur et par le choc. Il faut toujours éviter avec la plus grande attention de mettre l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux en contact avec les dissolutions acides ou alcalines qui contiennent de l'or.

Les carbonates alcalins ne produisent à froid aucun précipité ; à l'aide de la chaleur ils précipitent l'or à l'état d'oxyde hydraté ; il reste toujours dans la dissolution une certaine partie de l'or à l'état de chlorure double ; il est, de plus, impossible d'enlever au précipité, par des lavages prolongés, la totalité des sels dont il est imprégné.

Le cyanure de potassium produit un précipité jaune, entièrement et facilement soluble dans un excès de réactif ; lorsque la dissolution contient beaucoup d'acide chlorhydrique libre, le cyanure de potassium ne donne aucun précipité.

L'acide oxalique et les oxalates alcalins précipitent l'or à l'état métallique ; il faut chauffer pendant longtemps à 100 degrés pour obtenir la précipitation complète. L'action des réactifs organiques est nulle, ou du moins très-incomplète, lorsque la dissolution renferme de l'acide azotique.

Le prussiate jaune produit un précipité d'un vert émeraude ; le prussiate rouge ne donne aucun précipité, même dans la dissolution très-faiblement acide.

Digitized by Google

L'azotate d'oxydule de mercure, versé sans excès dans la dissolution faiblement acide de chlorure d'or, produit un précipité presque noir de protoxyde d'or. Si l'azotate est en excès, on obtient un mélange de protoxyde d'or et de protochlorure de mercure.

Le sulfate de protoxyde de fer produit la précipitation complète de l'or à l'état métallique lorsqu'on opère à 40 ou 50 degrés sur des liqueurs concentrées. Dans la dissolution très-étendue et froide, il donne d'abord à la liqueur une coloration bleue ; le précipité brun d'or métallique très-divisé se forme ensuite avec beaucoup de lenteur ; la précipitation de l'or n'est pas complète même après plusieurs jours.

Le protochlorure d'étain, dissous dans l'acide chlorhydrique, donne une coloration d'un brun rougeâtre à la dissolution très-étendue de chlorure d'or. Dans la dissolution concentrée, le chlorure d'étain produit un précipité dont la couleur varie du brun au rouge pourpre. Pour obtenir le *pourpre de Cassius* d'une belle couleur, il faut employer une dissolution chlorhydrique contenant du protochlorure et du bichlorure d'étain.

L'iodure de potassium colore d'abord en brun très-foncé la dissolution faiblement acide de chlorure d'or ; il se forme, au bout de quelque temps, un précipité d'un jaune verdâtre de protoiodure d'or ; la liqueur contient de l'iode libre.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité dont la couleur varie avec le degré de concentration et d'acidité de la dissolution ; il est généralement d'un brun foncé, ou même presque noir ; il se rassemble très-lentement ; il est insoluble dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré.

Dans une dissolution tout à fait neutre, le sulfhydrate d'ammoniaque et les sulfures alcalins produisent d'abord des précipités bruns, de sulfure d'or, entièrement et facilement solubles dans un excès de réactif. En décomposant par l'acide chlorhydrique le sulfhydrate ou les sulfures alcalins, on précipite l'or à l'état de sulfure. Le précipité, accompagné d'une proportion plus ou moins forte de soufre libre, est très-volumineux et d'un brun jaunâtre. On ne parvient que très-difficilement à le laver et à le recueillir sur un filtre.

Digitized by Google

§ 2. — Dosage de l'or.

Le dosage de l'or présente presque toujours de grandes difficultés; on détermine souvent le métal par la voie sèche, qui permet d'obtenir avec facilité des résultats exacts. Quelquefois, par exemple dans les analyses de certains alliages, on évalue l'or par différence. On ne fait le dosage de l'or par voie humide que lorsqu'il est impossible d'évaluer différemment le métal, et, dans ce cas, on pèse l'or à l'état métallique.

Dissolution chlorhydrique. — Considérons d'abord le cas le plus simple : il s'agit de déterminer l'or dans une liqueur chlorhydrique, ne renfermant par d'acide azotique. On amène l'or à l'état métallique par l'action du sulfate du protoxyde de fer ou par celle de l'acide oxalique.

Sulfate de protoxyde de fer. — La dissolution de chlorure d'or doit être un peu concentrée et assez fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique ; on ajoute un assez grand excès de sulfate de protoxyde de fer; on agite pendant quelques instants; on recouvre l'orifice de la fiole d'un papier, et on la laisse pendant deux jours exposée à une température d'environ 40 degrés. Après ce temps, l'or est quelquefois précipité en totalité; mais il est impossible de reconnaître à l'aspect de la liqueur si la précipitation est réellement complète.

Pour s'en assurer, on décante la liqueur; on y ajoute une nouvelle quantité de sulfate de fer, et on la conserve pendant vingt-quatre heures, en la faisant chauffer à environ 50 degrés. Si, après ce temps, il ne s'est formé aucun précipité, on admet que tout l'or se trouve à l'état métallique dans la première fiole. S'il se forme un nouveau dépôt d'or, il faut encore essayer la liqueur décantée, et faire agir, sur le liquide qui est resté dans les deux fioles, une petite quantité de l'agent réducteur. On continue ainsi jusqu'à ce que l'essai d'une des liqueurs décantées indique l'absence de l'or.

On arrive quelquefois du premier coup à la précipitation totale de l'or; mais on est plus ordinairement obligé d'essayer cinq ou six liqueurs décantées successives, chacune d'elles lais-

Digitized by Google

sant déposer une petite quantité d'or. On est ainsi conduit à employer une proportion très-grande du sulfate de fer, à ajouter successivement de l'acide chlorhydrique afin de maintenir les liqueurs suffisamment acides, et à diviser le précipité d'or entre plusieurs fioles d'assez grandes dimensions.

La précipitation totale étant obtenue, on lave l'or par décantations avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique; on le fait passer sur un filtre pesé; on achève le lavage avec de l'eau pure; on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau : l'augmentation de poids du filtre donne le poids de l'or métallique. Comme l'or est extrêmement divisé, il faut une grande attention pendant les lavages et pendant la filtration pour ne pas en perdre une quantité appréciable.

Les chances de perte augmentent avec les difficultés qu'on a éprouvées à obtenir la précipitation complète, car le précipité est réparti entre un plus grand nombre de fioles, et il est bien difficile de ne pas laisser quelques parcelles d'or adhérentes aux parois de chacune d'elles.

En raison de cette perte, à laquelle on est toujours exposé, il ne faut pas attacher une très-grande importance à l'incertitude qui peut résulter du mode de pesée sur un filtre, après dessiccation à 100 degrés. La différence dans l'état hygrométrique du papier, lors des deux pesées, n'a pas une bien grande influence sur l'exactitude du résultat.

Il est, du reste, assez facile de peser l'or réuni en un bouton, en opérant de la manière suivante.

On sépare, autant que possible, le métal du papier; on brûle ce dernier; on introduit les cendres et l'or qui a été séparé du filtre, dans une feuille de plomb pur et pauvre, dont le poids doit être environ le double de celui de l'or; on passe à la coupelle; on obtient ainsi l'or sous forme d'un bouton qu'on peut peser avec beaucoup d'exactitude. Les opérations sont un peu délicates; mais il est possible de les effectuer sans perte notable du métal précieux.

Cependant nous ne conseillons pas d'opérer ainsi : en cherchant à peser l'or sous forme de bouton, on n'écarte qu'une cause d'incertitude relativement peu importante. Les principales causes de perte sont dans la précipitation, dans le lavage, et dans la filtration de l'or extrêmement divisé.

Digitized by Google

Nous ne pouvons fixer, même approximativement, le degré d'exactitude qu'il est possible d'atteindre par le procédé que nous venons d'exposer : il dépend exclusivement de l'habileté de l'opérateur. Nous dirons seulement qu'il est presque impossible d'obtenir, pour le dosage de l'or, autant d'exactitude que pour les déterminations du fer, du cuivre, du nickel, etc. Le procédé de dosage est donc très-défectueux.

Acide oxalique. — L'emploi de l'acide oxalique présente peut-être des difficultés moins grandes : on n'a pas à craindre l'action oxydante de l'air sur l'acide oxalique ; on peut opérer dans une capsule, et sur une dissolution renfermant peu d'acide chlorhydrique libre.

On fait agir l'acide oxalique en assez grand excès, à la température de 50 à 60 degrés, pendant deux jours au moins.

La précipitation de l'or, accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique, se fait d'abord avec assez de rapidité ; elle devient très-lente lorsque la liqueur ne renferme plus qu'une petite quantité d'or ; on ne peut pas reconnaître à quel moment la précipitation est terminée.

Il faut décanter la liqueur claire, y ajouter de l'acide oxalique, faire chauffer entre 60 et 70 degrés pendant 24 heures au moins. S'il se produit un dépôt d'or appréciable, il faut encore décanter, et faire agir une nouvelle quantité d'acide oxalique sur la liqueur décantée, ainsi que sur les petites quantités de liqueurs qui se trouvent au dessus des deux précipités.

L'absence de tout dépôt d'or métallique dans les liqueurs acides décantées, contenant un grand excès d'acide oxalique, et chauffées à 80 degrés environ, est la seule indication à peu près certaine de la précipitation totale de l'or.

Lorsque ce résultat est obtenu, on fait passer tous les précipités dans une seule capsule ; on les lave par décantations. L'or est presque toujours en écailles jaunes, douées de l'éclat métallique ; il est rarement très-divisé ; le lavage peut être fait aisément sans qu'il y ait perte de métal. On le reçoit sur un filtre pesé ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau. On peut encore opérer comme nous l'avons dit précédemment, et peser l'or fondu en un bouton.

Le dosage de l'or est un peu plus exact que dans le cas où la précipitation est faite par le sulfate de fer ; mais on n'est jamais

Digitized by Google

certain de réduire la totalité de l'or à l'état métallique ; la pesée du précipité desséché à 100 degrés, ou du bouton obtenu par coupellation, laisse toujours un peu d'incertitude sur la teneur réelle de la dissolution proposée.

Il est impossible d'employer un autre mode de précipitation. L'hydrogène sulfuré fait bien passer la totalité du chlorure d'or à l'état de sulfure, mais le sulfure ne peut pas être lavé ; il ne peut pas être aisément recueilli en totalité sur un filtre. L'emploi du sulfhydrate présente des difficultés plus grandes encore.

On est donc obligé de recourir à l'action de l'acide oxalique ou à celle du sulfate de fer, et nous venons d'indiquer combien les deux procédés de réduction laissent à désirer.

Dissolution régale. — Lorsque l'or est en dissolution dans l'eau régale, ce qui se présente assez ordinairement dans l'analyse des alliages, il est impossible d'obtenir la réduction totale à l'état métallique par l'acide oxalique ou par le sulfate de fer : il faut concentrer la dissolution, en ajoutant progressivement de l'acide chlorhydrique, et faire chauffer presqu'à 100 degrés, jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit décomposé ; on fait ensuite agir soit l'acide oxalique soit le sulfate de fer.

Dans la première partie des opérations, évaporation avec addition d'acide chlorhydrique, on est exposé à perdre une fraction très-appréciable de chlorure d'or, entraîné par les vapeurs acides. Le dosage est donc encore plus incertain que dans le cas où la dissolution proposée ne renferme pas d'acide azotique.

Or et tellure. — On doit faire la séparation de l'or du tellure dans l'examen des espèces minérales très-rares, qui renferment des tellurures de divers métaux, or, argent, plomb, etc.

Les procédés analytiques qui ont été proposés jusqu'à présent ne permettent pas d'obtenir le dosage très-exact de l'or ; aussi ne ferons-nous connaître qu'un seul de ces procédés. Nous supposons que le minéral proposé contienne seulement du tellure, de l'or, de l'argent et du plomb.

On attaque le minéral par l'eau régale peu azotique ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, et on sature progressivement par l'ammoniaque ; on lave longtemps avec de l'eau chargée de sulfhydrate les sulfures de plomb et d'argent qui restent indissous.

Digitized by Google

Ces sulfures retiennent presque toujours un peu de sulfures d'or et de tellure ; pour achever la séparation, il est nécessaire de traiter le précipité par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute un peu d'acide azotique, et de recommencer la sulfuration par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque, ainsi que les lavages avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

L'insolubilité du chlorure d'argent dans une liqueur acide n'empêche pas d'obtenir la totalité de l'argent à l'état de sulfure.

Nous nous occuperons seulement de la dissolution qui renferme les sulfures d'or et de tellure dissous dans un excès considérable de sulfhydrate.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu; on lave longtemps par décantations le précipité de soufre libre, de sulfure d'or et de sulfure de tellure. Le lavage exige beaucoup de temps et d'attention, bien que la présence du sulfure de tellure en forte proportion rende beaucoup plus nette la précipitation du sulfure d'or.

Lorsque tous les sels ammoniacaux ont été dissous, on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau. Ces pesées permettent de rapporter au précipité total les résultats qui seront obtenus ultérieurement, en opérant sur la partie du précipité qu'il est possible de séparer du papier.

On introduit le soufre et les sulfures dans une boule de verre, soudée entre deux tubes de diamètres inégaux. Par le tube le plus petit on fait arriver un courant de chlore parfaitement desséché ; le tube le plus large est recourbé, et plonge dans une dissolution étendue de potasse.

Lorsque l'air a été expulsé de l'appareil, on fait chauffer la boule avec la flamme d'une lampe à alcool ; le soufre, le tellure et l'or sont rapidement attaqués par le chlore ; on règle la température et la rapidité du courant gazeux de telle sorte que la formation des chlorures ait lieu sans trop de vivacité.

Il faut que les chlorures volatils de tellure et de soufre se dégagent lentement de la boule sans entraîner la plus petite quantité du chlorure d'or, et soient complétement absorbés par la dissolution de potasse. On doit chauffer de temps en temps avec la lampe le tube recourbé, afin d'en expulser la totalité des chlorures volatils qui adhérent aux parois.

Lorsque l'opération est bien conduite on a, d'un côté le chlo-

Digitized by Google

rure d'or dans la boule, de l'autre côté les acides tellurique et sulfurique combinés avec la potasse dans la liqueur alcaline. La séparation de l'or et du tellure est faite rapidement et avec beaucoup de netteté.

Pour déterminer le tellure, on acidifie par l'acide chlorhydrique la dissolution alcaline ; on la concentre par évaporation lente ; on précipite le tellure à l'état libre par l'action prolongée de l'acide sulfureux.

On pèse également l'or à l'état métallique ; on dissout le chlorure par l'acide chlorhydrique ; on lave longtemps la boule avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, afin d'obtenir en dissolution tout le chlorure d'or ; on fait agir sur cette dissolution soit l'acide oxalique soit le sulfate de fer.

Les précipitations de l'or et du tellure réussissent difficilement, en sorte que les deux dosages ne sont pas très-rigoureux. On peut obtenir, par voie sèche, une détermination plus certaine de l'or ; il ne faut jamais négliger de faire l'essai, toutes les fois qu'on peut disposer d'une quantité assez grande du minéral.

Or et argent. — L'analyse des alliages qui contiennent seulement de l'argent et de l'or peut être faite avec une assez grande exactitude ; en pesant l'argent à l'état de chlorure on obtient un contrôle suffisant de la pesée de l'or. Nous devons considérer différents cas particuliers pour l'analyse de ces alliages.

1° *Alliage contenant plus de* 80 *pour* 100 *d'argent.* — On opère sur environ 1 gramme d'alliage laminé en une feuille très-mince ; on attaque par l'acide azotique un peu étendu, en faisant chauffer entre 50 et 60 degrés. Lorsque l'argent paraît être entièrement dissous, on ajoute une certaine quantité d'acide concentré, et on fait chauffer à 80 degrés pendant une heure ou deux. L'argent est alors certainement en totalité dans la liqueur azotique ; l'or n'est que très-faiblement attaqué et reste indissous sous forme d'une poudre brune.

On étend de beaucoup d'eau, et on lave par décantations l'or indissous. Son lavage étant terminé, on le reçoit sur un filtre pesé ; on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau. Avant de considérer le poids ainsi obtenu comme représentant exactement l'or de l'alliage, il convient de vérifier que la matière indissoute par l'acide azotique ne retient pas trace d'argent.

Digitized by Google

A cet effet, on sépare l'or du papier ; on brûle ce dernier seul dans une petite capsule de porcelaine ; on traite par l'eau régale les cendres et l'or qui a été séparé du filtre ; lorsque le métal est entièrement dissous on ajoute un volume d'eau assez grand, et on laisse en repos pendant plusieurs heures.

S'il ne se produit aucun trouble, on peut être certain que l'or n'a pas retenu d'argent. Dans le cas où il se produit un léger précipité, on attend qu'il soit entièrement rassemblé ; on le lave par décantations, et on le conserve pour le réunir au chlorure d'argent qui sera précipité ultérieurement dans la liqueur azotique. Dans ce second cas, la pesée de l'or impur ne peut pas servir au dosage : ce métal doit être évalué par différence, d'après la détermination de l'argent.

On précipite par l'acide chlorhydrique l'argent contenu dans la liqueur azotique ; on pèse le chlorure d'argent avec les précautions indiquées dans le chapitre précédent.

On calcule d'après le poids du chlorure la proportion de l'argent. Ce dosage étant très-exact, on obtient par différence l'évaluation de l'or, avec une approximation certainement plus grande que celle qui est donnée par la pesée directe de l'or indissous par l'acide azotique.

Il est cependant nécessaire de peser l'or toutes les fois que cela est possible, c'est-à-dire lorsque l'acide azotique a dissous la totalité de l'argent : la comparaison des deux nombres obtenus pour l'or, l'un par la pesée du métal, l'autre par différence, permet de reconnaître la présence de métaux étrangers qui peuvent échapper à l'analyse, lorsqu'on se contente de peser l'argent à l'état de chlorure.

2° *Alliage contenant plus de* 80 *pour* 100 *d'or.* — L'or natif renferme presque toujours quelques centièmes d'argent ; il est à peine attaqué par l'acide azotique ; cet acide ne dissout qu'une fraction de l'argent.

Il en est de même pour les alliages qui renferment une forte proportion d'or. Un alliage d'or et d'argent contenant moins de 60 pour 100 d'argent, réduit en feuille très-mince, n'est pas complétement attaqué par l'acide azotique : l'or indissous retient toujours une quantité appréciable d'argent.

Pour l'analyse d'un alliage riche en or, on peut procéder de deux manières différentes :

Digitized by Google

1° Ajouter la quantité d'argent nécessaire pour former un alliage attaquable par l'acide azotique;

2° Employer l'action de l'eau régale pour faire passer les deux métaux à l'état de chlorures; peser le chlorure d'argent; évaluer l'or par différence.

Inquartation. Le premier procédé est employé de préférence dans les laboratoires d'essayeurs; son principal avantage est de permettre la pesée rapide de l'or, en donnant pour ce métal une approximation suffisante.

Le titre de l'alliage proposé est déterminé soit par la *pierre de touche*, soit par un traitement préliminaire par l'acide azotique. Nous dirons plus loin quelques mots sur l'emploi de la pierre de touche; nous ne parlerons maintenant que de l'opération préliminaire.

On traite par l'acide azotique, un poids p, généralement assez petit, de l'alliage laminé en feuille très-mince; on pèse rapidement la partie indissoute, soit p' son poids : le rapport $\frac{p'}{p}$ donne une première approximation de la teneur en or de l'alliage proposé.

D'après cette indication, ou bien d'après celle qui est donnée par la pierre de touche, on calcule le poids d'argent fin qu'il faut ajouter à 1 gramme de l'alliage pour obtenir un bouton contenant 4 parties d'argent pour 1 partie d'or. On passe à la coupelle 1 gramme de l'alliage, le poids de l'argent calculé, et 2 grammes de plomb; on lamine le bouton en une feuille mince, et on la roule en cornet.

On introduit le cornet dans une fiole; on ajoute de l'acide azotique un peu étendu (de densité 1,20); on fait chauffer doucement pendant plusieurs heures, tant que l'acide paraît exercer une action sur l'alliage; on décante; on verse dans la fiole de l'acide azotique plus concentré (de densité 1,30), et on porte à l'ébullition pendant une heure environ. L'argent est alors entièrement dissous; l'or reste presque en totalité insoluble, en conservant la forme du cornet.

On lave l'or par décantations, en prenant les précautions nécessaires pour ne pas briser le cornet.

Le lavage étant terminé, on fait passer le cornet dans une capsule; on le fait chauffer jusqu'au rouge, afin de lui donner un

Digitized by Google

peu de solidité ; on le pèse après refroidissement : son poids donne assez exactement la teneur en or de l'alliage proposé ; l'argent est calculé par la différence.

En n'employant pas une proportion d'argent plus grande que celle indiquée précédemment, on cherche à conserver à l'or, indissous par l'acide azotique, la cohésion suffisante pour qu'il ne soit pas amené à l'état de poudre ; on évite ainsi les difficultés que présentent le lavage et la filtration de l'or très-divisé. C'est là certainement un grand avantage, mais il est compensé par un inconvénient assez grave.

Lorsque les opérations sont bien conduites, lorsqu'aucune parcelle d'or ne se détache du cornet, on obtient un poids un peu trop fort, car l'or retient toujours un peu d'argent. Il est facile de s'en convaincre en traitant le cornet (après la pesée) par l'eau régale, et en étendant de beaucoup d'eau : il se produit un dépôt plus ou moins appréciable de chlorure d'argent.

Pour obtenir la détermination exacte de l'or, il faudrait peser ce faible dépôt de chlorure d'argent et retrancher le poids correspondant de l'argent du poids total du cornet. On ne fait pas ordinairement cette correction. En voici les raisons :

La pesée d'une quantité très-petite de chlorure d'argent présente beaucoup de difficulté ; on ne dose pas exactement l'argent qui a été retenu par l'or ; la correction n'est donc pas très-rigoureuse.

On est conduit à faire des opérations assez longues, ce qui fait perdre le seul avantage du procédé.

Dans l'attaque de l'alliage par l'acide azotique on perd un peu d'or, et par conséquent le poids du cornet contenant un peu d'argent donne probablement une approximation plus grande que le poids corrigé, en admettant même que la correction puisse être faite exactement.

Les essayeurs qui ont acquis une grande habitude de ce genre d'opérations obtiennent, par les poids des cornets, la détermination très-exacte de l'or contenu dans les alliages.

On lamine l'alliage en feuille très-mince ; on attaque 1 gramme par l'eau régale, en faisant chauffer pendant plusieurs heures, et en agitant très-fréquemment. Lorsque l'action des acides paraît être épuisée, on étend de beaucoup d'eau ; on fait chauffer à 60 degrés environ, jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit nette- **Eau régale.**

Digitized by Google

ment rassemblé ; on le lave par décantations. On doit continuer les lavages jusqu'à ce que les liqueurs décantées ne produisent plus le moindre trouble dans une dissolution d'azotate d'argent.

On parvient en général à dissoudre la totalité de l'or par l'eau régale, et par conséquent à obtenir la séparation très-nette des deux métaux. On doit cependant craindre de laisser une partie de l'alliage inattaqué, principalement lorsque la proportion de l'argent est un peu forte. Il faut donc toujours vérifier que l'alliage a été complétement attaqué.

A cet effet, on dissout le chlorure d'argent dans l'ammoniaque. Si le réactif laisse insoluble une petite quantité de l'alliage, il faut la laver avec de l'eau, assez longtemps pour enlever la totalité de l'ammoniaque. On recommence ensuite l'attaque par l'eau régale, les lavages du chlorure d'argent par décantations, et enfin la dissolution de ce chlorure dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on a obtenu l'attaque complète de l'alliage, on traite les liqueurs ammoniacales par l'acide azotique ; on lave longtemps le chlorure d'argent par décantations ; on pèse le chlorure d'argent, et d'après son poids on calcule la proportion de l'argent ; l'or est évalué par différence.

Il est impossible d'obtenir le dosage à peu près exact de l'or contenu en dissolution dans l'eau régale. Le procédé est donc très-défectueux, puisqu'il oblige à déterminer par différence celui des deux métaux dont la valeur est la plus grande.

3° *Alliages contenant plus de* 20 *pour* 100 *d'or et plus de* 20 *pour* 100 *d'argent.* — Ces alliages ne sont complétement attaqués ni par l'acide azotique seul ni par l'eau régale ; c'est-à-dire que l'acide azotique ne dissout pas la totalité de l'argent, et que par l'action de l'eau régale on ne parvient pas facilement à dissoudre la totalité de l'or.

On peut procéder de deux manières différentes à l'analyse de ces alliages :

1° Employer l'acide sulfurique concentré qui dissout seulement l'argent ;

2° Ajouter une proportion d'argent assez grande pour former un second alliage entièrement attaquable par l'acide azotique,

Acide sulfurique.

L'alliage étant laminé en feuille très-mince, on le fait chauffer au-dessus de 100 degrés, dans une capsule de platine avec de l'acide sulfurique concentré. On fait chauffer plus ou moins for-

Digitized by Google

tement, suivant la vivacité de l'action de l'acide; il faut éviter toute projection qui pourrait résulter d'un dégagement trop rapide de l'acide sulfureux; il faut de plus chercher à diviser l'alliage avec une spatule de platine, afin d'arriver à faire passer tout l'argent à l'état de sulfate.

Lorsque l'attaque paraît être complète, on laisse refroidir; on fait passer toute la matière dans une capsule de porcelaine contenant un volume assez grand d'eau froide; on fait chauffer à l'ébullition; on lave par décantations l'or qui n'a pas été dissous.

On pèse l'or métallique avec les précautions précédemment indiquées; on calcule l'argent par différence.

L'acide sulfurique, lorsque son action est suffisamment prolongée, attaque en général complétement les alliages d'or et d'argent, alors même que l'or est en proportion très-forte; cependant, on ne peut jamais être certain que l'or indissous par l'acide ne retient pas une quantité appréciable d'argent; il est donc nécessaire de vérifier la pureté de l'or, après l'avoir pesé.

On dissout l'or dans l'eau régale; on étend de beaucoup d'eau; on laisse en repos pendant plusieurs heures. S'il se produit un trouble ou un précipité appréciable de chlorure d'argent, il faut chercher à peser ou à évaluer le chlorure, afin de faire une correction au poids de l'or métallique.

Cette correction est incertaine, parce qu'il est impossible d'évaluer ou de peser exactement une très-petite quantité de chlorure d'argent.

On n'obtient pas une plus grande exactitude en pesant tout l'argent à l'état de chlorure.

La majeure partie, sinon la totalité de l'argent se trouve dans la liqueur sulfurique très-étendue, et contenant une forte proportion d'acide; on n'arrive pas à précipiter nettement l'argent à l'état de chlorure, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la liqueur acide.

Le chlorure retient, même après de longs lavages, un peu d'acide sulfurique; on n'obtient donc pas le dosage très-exact de l'argent, en pesant ensemble le chlorure qui a été précipité dans la liqueur sulfurique et le chlorure qui est produit par l'action de l'eau régale sur l'or indissous par l'acide sulfurique.

On évalue approximativement la richesse en or de l'alliage proposé en se servant de la pierre de touche. On calcule le poids **Addition d'argent.**

Digitized by Google

d'argent qu'il faut ajouter pour obtenir un alliage renfermant au moins 4 parties d'argent pour 1 partie d'or. On passe à la coupelle 1 gramme de l'alliage, avec ce poids d'argent fin, et de 2 à 3 grammes de plomb ; on lamine le bouton métallique ; on roule le ruban en cornet et on attaque par l'acide azotique. On pèse l'or indissous ; on vérifie, après la pesée, que l'or ne retient pas une proportion notable d'argent.

Ce procédé permet d'obtenir pour l'or une approximation suffisante ; il donne cependant une teneur un peu faible lorsque tout l'argent est dissous par l'acide azotique.

L'argent étant en quantité assez grande, l'acide azotique dissout toujours un peu d'or ; de plus, on perd facilement un peu d'or pendant les lavages lorsque le cornet se brise pendant les opérations.

Il résulte des observations que nous venons de présenter que l'analyse des alliages d'or et d'argent ne peut pas être faite avec le degré d'exactitude qu'exigerait la valeur des métaux ; une longue habitude de ce genre d'opérations permet seule de peser l'or avec une approximation suffisante.

Or, argent, cuivre. — On doit procéder à l'analyse de manières très-différentes, suivant la proportion de l'or ; nous examinerons seulement deux cas particuliers :

1° L'or est en faible quantité ;

2° L'or est dominant dans l'alliage.

Premier cas. Dans le premier cas, on attaque par l'acide azotique l'alliage réduit en une feuille très-mince ; l'or seul reste indissous ; on le lave par décantations, et on le pèse avec les précautions indiquées précédemment.

On le dissout ensuite par l'eau régale, et on étend de beaucoup d'eau, afin de vérifier, par l'absence de tout précipité, qu'on est parvenu à dissoudre la totalité de l'argent dans l'acide azotique.

Dans la liqueur azotique qui contient le cuivre et l'argent, on précipite ce dernier métal par l'acide chlorhydrique ; on pèse le chlorure d'argent. Le cuivre est évalué par différence.

Second cas. Lorsqu'il s'agit d'un alliage d'or contenant peu d'argent et de cuivre, on commence par se débarrasser du cuivre, en passant à la coupelle 1 gramme de l'alliage avec 4 ou 5 grammes de plomb. On pèse le bouton d'or et d'argent.

Digitized by Google

On néglige la faible perte d'argent qui a lieu dans la coupellation ; on évalue le cuivre par différence.

On lamine le bouton, et on attaque l'alliage par l'eau régale ; on étend de beaucoup d'eau ; on pèse le chlorure d'argent ; son poids permet de calculer l'argent ; l'or est évalué par différence.

Ce procédé oblige à évaluer par différence le métal auquel l'alliage doit presque toute sa valeur. Pour éviter cet inconvénient et pouvoir peser l'or, il faut opérer de la manière suivante :

On passe à la coupelle 1 gramme de l'alliage avec du plomb ; on pèse le bouton d'or et d'argent, ce qui permet d'évaluer le cuivre par différence. On passe de nouveau à la coupelle le bouton obtenu, avec 4 grammes d'argent et avec 3 ou 4 grammes de plomb.

On lamine le nouveau bouton ; on attaque par l'acide azotique l'alliage qui contient plus de 4 parties d'argent pour 1 partie d'or. On pèse l'or insoluble ; l'argent est évalué par différence.

On vérifie que l'or n'a pas retenu une quantité appréciable d'argent, en le dissolvant dans l'eau régale, et en étendant de de beaucoup d'eau.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, la pesée de l'or ne donne pas très-rigoureusement la proportion de ce métal. S'il y a une faible erreur, elle est reportée sur l'argent ; mais une petite inexactitude sur l'argent n'a pas une grande importance : c'est principalement l'or qu'il faudrait doser très-exactement.

Lorsqu'il s'agit d'un alliage contenant seulement de l'or et du cuivre, la coupellation donne pour l'or une approximation suffisante ; le cuivre est encore évalué par différence. En cherchant à doser l'or par voie humide, on n'obtiendrait pas des résultats plus exacts.

Emploi de la pierre de touche. — On se sert de la pierre de touche dans les laboratoires d'essayeurs pour constater rapidement si les alliages d'or et de cuivre, et plus rarement les alliages d'or et d'argent, employés pour les bijoux et pour les objets d'art, sont au titre légal, ou au titre énoncé par les fabricants.

L'application de ce procédé étant généralement bien connue, nous en exposerons seulement le principe.

On peut, à la rigueur, employer comme *pierre de touche* des lames de verre dur et dépoli ; mais les résultats sont plus nets

Digitized by Google

lorsqu'on se sert d'une pierre naturelle très-dure, inattaquable aux acides ; on donne la préférence à la *cornéenne*, parfaitement polie.

Le choix de la pierre présente quelques difficultés ; il est essentiel qu'elle présente sur toute l'étendue de la surface polie le même grain et la même dureté.

Pour les alliages de cuivre et d'or, on emploie une liqueur acide, composée de 98 parties d'acide azotique pur de densité 1,34, de 2 parties d'acide chlorhydrique pur de densité 1,173, et de 25 parties d'eau.

On se sert de *toucheaux*, barreaux ou lames d'alliages contenant des proportions connues de cuivre et d'or.

Pour les alliages d'or et d'argent, la liqueur acide a la même composition ; les toucheaux sont des alliages d'or et d'argent à des titres connus.

Opération. — Prenons pour exemple un alliage d'or et de cuivre, dont le titre légal doit être de 750 millièmes.

On fait sur la pierre de touche, avec l'alliage, une trace de quelques millimètres de longueur et de largeur. On mouille la trace avec une barbe de plume trempée dans la liqueur acide, en opérant, autant que possible, à la température de 10 à 12 degrés.

On laisse la liqueur acide agir pendant un temps très-court, une minute tout au plus ; on examine l'effet produit sur la trace ; on essuie la pierre, et on observe de nouveau la trace. Ce seul examen suffit ordinairement pour faire reconnaître si l'alliage proposé est au titre légal ou à un titre inférieur.

En effet, la liqueur acide est à peu près sans action sur la trace, à la température de 12 degrés, lorsque l'alliage est au titre de 750 millièmes ; l'acide dissout une grande partie du cuivre lorsque l'alliage est à un titre inférieur.

On peut aisément fixer avec approximation la teneur en or de l'alliage proposé, en faisant sur la même pierre des traces égales avec les toucheaux, et en traitant ces traces de la même manière. La composition de l'alliage proposé se rapproche certainement beaucoup de celle du toucheau, dont la trace s'est comportée de même dans le traitement par la liqueur acide.

Pour les alliages à un titre plus élevé que 750 millièmes, il faut opérer à une température d'autant plus élevée que les alliages sont plus riches, et il n'est pas facile de distinguer nette-

Digitized by Google

ment la faible différence exercée par la liqueur acide sur les traces d'alliages de titres peu écartés.

Au contraire, pour les alliages plus pauvres que 750 millièmes, le cuivre est facilement dissous par l'acide, et on distingue avec netteté des différences assez faibles dans la composition des alliages. Les essayeurs habiles font rarement une erreur de plus de 9 à 10 millièmes sur la teneur en or des alliages dont le titre est inférieur à 750 millièmes : un opérateur peu exercé commet facilement des erreurs de 15 à 20 millièmes.

Pour les alliages d'or et d'argent l'estimation de la teneur en or est un peu incertaine, principalement lorsque les alliages sont à un titre élevé : on atteint bien rarement l'approximation de 10 millièmes.

§ 3. — Minéraux et minerais.

L'or se trouve presque toujours à l'état natif, en combinaison avec divers métaux, notamment avec l'argent, le cuivre, le fer, le palladium, le rhodium. Il entre en proportion variable dans la composition de divers tellurures. Il est employé dans les arts, pour les bijoux, pour les monnaies, etc., à l'état d'alliages avec le fer, l'argent et le cuivre.

Dans les usines qui traitent des minerais divers aurifères, on obtient un grand nombre de produits qui renferment une faible proportion d'or. Nous ne pouvons nous engager dans l'examen de ces produits, car il nous faudrait décrire en détail des procédés métallurgiques très-compliqués.

Nous devons nous borner à faire une seule observation à leur sujet : on ne peut déterminer que par la voie sèche leur teneur en or. Leurs analyses ne peuvent être utiles que pour faire connaître si les opérations sont bien conduites, ou s'il est opportun de modifier la marche des opérations ; les produits contiennnent trop peu d'or pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte dans les analyses.

Nous avons donné précédemment des indications suffisantes sur les propriétés des principaux alliages, et sur les procédés d'analyse qui leur sont applicables ; nous n'avons à considérer maintenant que l'or natif.

Digitized by Google

OR NATIF.

L'or natif se présente en abondance plus ou moins grande dans des conditions très-diverses : disséminé en parcelles invisibles, en grains irréguliers, en petites masses ramifiées, dans un certain nombre de minerais métalliques, dans les roches quartzeuses qui contiennent ces minerais, ou dans les gangues terreuses qui les accompagnent dans les filons ; en grains, en paillettes, en masses parfois considérables, dans des filons de quartz et dans des alluvions très-anciennes ; en paillettes très-fines, et plus rarement en grains très-petits dans les alluvions modernes, déposées encore actuellement par les eaux de certains fleuves et torrents qui coulent sur des terrains aurifères.

Minerais métalliques. — Les minéraux et minerais métalliques qui renferment le plus ordinairement de l'or sont : les pyrites arsénicales ; les pyrites de fer ; les cuivres pyriteux et panachés ; le sulfure d'antimoine ; les cuivres gris ; la galène ; la blende ; les minerais d'argent. L'or est souvent en proportion très-faible, et sa présence ne peut être constatée que par des essais faits par la voie sèche.

Dans un petit nombre de localités, les minerais d'argent, les pyrites de fer, les pyrites arsénicales, contiennent de l'or en grains ou en ramifications de dimensions appréciables, et sont d'une très-grande richesse : nous citerons les pyrites de *Maxwell* (Californie), et les pyrites arsénicales de *Tolèdo* (Californie), dont certains échantillons rendent à l'essai de 0,60 à 1,00 pour 100 d'or [1].

L'or natif séparé de ces minerais par des procédés mécaniques renferme un peu d'argent, de 5 à 10 pour 100 : il est probable que l'or contenu en particules invisibles dans les divers minerais métalliques contient également de l'argent ; mais ce fait ne peut pas être constaté par les essais, les minerais étant presque toujours argentifères.

Il est même souvent très-difficile de fixer par les essais la te-

[1] A la partie supérieure des filons et des divers gisements de minerais aurifères, l'or se présente fréquemment en proportion assez forte dans les oxydes et dans les produits oxydés provenant de l'altération des minerais par les agents atmosphériques. Les *chapeaux de fer* des filons pyriteux sont presque toujours plus riches en or que la masse des pyrites.

Digitized by Google

neur véritable de ces minerais : on obtient par la coupellation des boutons très-petits, contenant l'or et l'argent ; la séparation des deux métaux par l'acide azotique ne donne que bien rarement pour l'or une approximation suffisante.

Filons quartzeux. — Les filons quartzeux contenant de l'or sont connus et exploités dans un grand nombre de localités ; ils traversent en général des terrains très-anciens, des micaschistes ou des schistes talqueux.

Les mines de Transylvanie sont exploitées depuis des siècles, mais elles ne produisent qu'une assez petite quantité d'or. Les filons les plus riches sont ceux des deux Amériques.

La matière principale de remplissage de ces filons est généralement le quartz blanc, et l'or se trouve réparti avec la plus grande irrégularité. Dans quelques mines, on a rencontré l'or dans des veines de quartz, dans des veines de carbonates de chaux spathique, et de sulfate de baryte. L'arrivée de l'or, évidemment contemporaine de celle du quartz, paraît être postérieure à celle des remplissages calcaire et barytique. L'or n'est jamais intimement mélangé avec ces deux gangues, il remplit seulement quelques fissures dans le calcaire ou dans le sulfate de baryte.

Certaines parties des filons quartzeux aurifères présentent des cavités irrégulières, tapissées d'oxyde de fer, quelquefois même d'oxyde de manganèse ; ces oxydes renferment de l'or métallique ; ils proviennent de l'altération des pyrites par les eaux qui ont pu descendre de la surface.

Alluvions anciennes. — La plus grande partie de l'or livré à la circulation provient de l'exploitation et du lavage des alluvions anciennes, en Sibérie, en Californie, en Australie, etc.

Ces alluvions présentent la plus grande diversité de composition ; elles contiennent l'or en pépites à angles arrondis, en grains aplatis ou de forme irrégulière, en plaquettes ou en paillettes isolées ou engagées dans du quartz. Elles renferment des galets de quartz contenant de l'or, et provenant évidemment de la destruction par les eaux de filons ou de roches quartzeuses aurifères. Elles forment quelquefois des bancs puissants imprégnés, postérieurement à leur dépôt, de quartz tenant de l'or en grains fins assez régulièrement disséminés.

L'or que renferment les alluvions se rapporte à deux époques différentes : c'est un fait que les exploitants ne doivent jamais

Digitized by Google

perdre de vue. Sous le rapport de la composition chimique, il n'y a du reste aucune différence entre l'or en pépites ou en grains contemporains des alluvions, et l'or qui a pénétré dans les alluvions postérieurement à leur formation : tous les deux contiennent de l'argent en proportion presque constante dans la même contrée, variable d'un pays à l'autre.

Nous citerons plus loin la composition d'un assez grand nombre d'échantillons.

Alluvions modernes. — Presque tous les fleuves et torrents qui coulent sur des terrains anciens, et même sur les grandes assises quartzeuses qui constituent dans quelques contrées la base du terrain houiller, roulent des paillettes d'or, et leurs alluvions peuvent être exploitées par lavages dans certaines parties de leur cours. Il est probable que les paillettes les plus fines échappent aux orpailleurs : ils ne peuvent traiter que les graviers, c'est-à-dire la partie la plus lourde des alluvions, contenant l'or en paillettes visibles.

L'or des alluvions modernes contient une certaine proportion d'argent, de même que l'or exploité dans les filons et l'or retiré des alluvions anciennes.

Caractères. — L'or natif a presque toujours la couleur jaune caractéristique de l'or pur, alors même qu'il contient une forte proportion d'argent : il faut cependant faire une exception pour certaines lamelles ou pour quelques grains métalliques qui accompagnent l'or natif de couleur jaune dans plusieurs gisements, notamment au Brésil et en Colombie. Ces lamelles ou ces grains ont une couleur beaucoup plus pâle et un éclat tout différent ; ils contiennent des alliages plus ou moins définis d'or et d'argent, d'or et de palladium, d'or et de rhodium.

La couleur jaune de l'or natif porte à admettre que les deux métaux, or et argent, sont seulement mélangés, et que, par conséquent, leur dépôt a été fait par voie humide.

On est conduit à la même conclusion par la densité de l'or natif; elle est ordinairement inférieure à la densité des alliages fondus contenant les mêmes proportions d'or et d'argent. La densité de l'or natif augmente par la fusion, et devient égale à celle qu'on peut calculer d'après les densités et les proportions des deux métaux. Ainsi, la densité de l'or de Californie contenant

Digitized by Google

8,80 pour 100 d'argent est seulement de 14,60 ; elle devient de 17,48 par la fusion.

L'or natif est faiblement attaqué par l'acide azotique ; on ne parvient pas à dissoudre la totalité de l'argent en faisant agir l'acide concentré sur le métal amené à l'état de feuille très-mince : lorsqu'il s'agit d'analyser un échantillon d'or, il faut toujours employer l'eau régale.

Dans les nombreux échantillons qui ont été analysés, on n'a trouvé, avec l'or et l'argent, que des quantités très-faibles de fer et de cuivre.

Nous citerons un certain nombre d'exemples numériques :

	Transylvanie.		Sibérie.		
Or	60,49	64,52	70,86	92,60	93,34
Argent	38,74	35,48	28,30	7,02	6,28
Fer	»	»	0,84	0,08	0,32
Cuivre	»	»	»	»	0,06
	99,23	100,00	100,00	99,70	100,00

	Californie.				
Or	86,57	90,70	90,01	92,00	93,53
Argent	12,33	8,80	9,01	7,00	6,47
Fer	0,54	0,38	traces	»	»
Cuivre	0,29	»	0,86	»	»
	99,73	99,88	99,88	99,00	100,00

	Australie.		Sénégal.		Brésil.
Or	95,48	94,65	84,50	86,80	94,00
Argent	3,59	5,15	15,30	11,30	5,85
Fer	»	»	»	»	traces
Cuivre	»	0,10	0,20	0,90	»
	99,07	99,90	100,00	99,00	99,85

	Brésil.		Colombie.	
Or	64,00	85,98	36,60	47,65
Argent	35,60	4,17	4,50	7,25
Palladium	»	9,85	»	»
Rhodium	»	»	58,90	45,10
	99,60	100,60	100,00	100,00

Analyse. — Nous prendrons comme exemple l'examen d'un échantillon d'or natif contenant de l'argent, du fer et du cuivre

Digitized by Google

On doit d'abord déterminer la densité; il faut ensuite faire fondre un certain poids du métal dans un creuset de porcelaine, et prendre la densité de l'alliage fondu. La comparaison des deux nombres permet d'émettre une opinion sur le mode de formation de l'or natif.

Pour l'analyse elle-même, on doit opérer sur un poids un peu fort, sur 3 grammes environ; il faut, en effet, doser avec exactitude l'argent, le fer et le cuivre, qui sont en proportions assez faibles, et calculer l'or par différence.

Lorsqu'on ne peut pas sacrifier à l'analyse un poids d'or aussi fort, il est presque toujours impossible de déterminer avec exactitude le fer et le cuivre ; on n'obtient même pour l'argent qu'une approximation un peu douteuse ; le nombre obtenu pour l'or n'offre pas le degré de certitude désirable.

On attaque l'or natif par l'eau régale, en faisant chauffer à 60 degrés environ. L'attaque se fait rapidement lorsque l'échantillon contient seulement de 8 à 10 pour 100 d'argent; elle a lieu lentement quand la proportion de l'argent est plus forte : on n'arrive alors à dissoudre la totalité de l'or qu'en ayant soin de réduire l'or natif en feuille très-mince avant de le traiter par l'eau régale, et en prolongeant beaucoup l'action des acides.

Lorsque l'attaque est complète, on étend de beaucoup d'eau; on laisse le chlorure d'argent se rassembler; on le lave par décantations, et on le pèse avec les précautions précédemment indiquées. D'après son poids on calcule la proportion de l'argent ; la détermination est suffisamment exacte lorsque le poids du chlorure d'argent est un peu fort.

Après avoir pesé le chlorure d'argent, on vérifie qu'il ne contient pas un peu d'or qui aurait pu échapper à l'action de l'eau régale; on fait cette vérification en dissolvant le chlorure d'argent dans l'ammoniaque.

On peut aussi faire la vérification avant la dessiccation du chlorure d'argent; il faut alors précipiter le chlorure en saturant l'ammoniaque par l'acide azotique, laver de nouveau le précipité par décantations, et enfin le faire sécher et le peser.

Dans la liqueur régale on a seulement à déterminer le fer et le cuivre ; on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, on sature par l'ammoniaque, et on ajoute du sulfhydrate. On lave par décantations les sulfures de fer et de cuivre, en em-

Digitized by Google

ployant de l'eau chargée de sulfhydrate. Ces lavages doivent être assez prolongés pour enlever certainement aux sulfures de fer et de cuivre la totalité du sulfosel d'or dont ils sont imprégnés au moment de leur précipitation. On achève le lavage des sulfures avec de l'eau pure.

On traite les sulfures par l'acide chlorhydrique faible; on fait arriver un peu d'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide. On pèse, s'il y a lieu, le cuivre à l'état de sulfure Cu^2S, et le fer à l'état de peroxyde.

Ces dosages exigent une grande attention, car il est important d'obtenir des nombres très-exacts pour les deux métaux, en pesant des quantités extrêmement petites de sulfure de cuivre et de peroxyde de fer.

L'or est évalué par différence : c'est là un très-grave inconvénient; car, en conduisant l'analyse comme nous venons de l'indiquer, on est exposé à porter au compte de l'or des proportions peut-être notables d'autres métaux.

Pour se mettre à l'abri de cette erreur, il faut chercher à peser directement l'or métallique, afin de comparer son poids à celui qui a été obtenu par différence, et de n'accepter ce dernier comme exact que dans le cas où les deux nombres sont à peu près concordants.

On attaque 1 gramme environ de l'or natif proposé par l'eau régale très-chlorhydrique, en ajoutant l'acide azotique par fractions; on cherche à n'employer que la quantité d'acide azotique strictement suffisante pour que tout l'or puisse être dissous dans l'acide chlorhydrique. Lorsque l'attaque est complète, on étend de beaucoup d'eau; on sépare le chlorure d'argent; on concentre la liqueur chlorhydrique, on fait chauffer entre 80 et 100 degrés, en ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique, jusqu'à décomposition totale de l'acide azotique.

On cherche alors à précipiter l'or par l'acide oxalique; on pèse l'or métallique obtenu. Les difficultés que présente la précipitation de l'or sont tellement grandes, qu'on ne peut pas considérer comme très-exact le nombre qui est donné par la pesée ; ainsi que nous l'avons déjà dit, il ne peut servir que de contrôle au poids de l'or évalué par différence.

Digitized by Google

§ 4. — Essais par la voie sèche.

On détermine par la voie sèche la teneur en or des minerais métalliques, tels que les pyrites, la pyrite arsénicale, la blende, la galène, etc., et celle des alliages de l'or avec le cuivre, etc. Nous passerons très-rapidement sur les essais, et nous renverrons nos lecteurs aux détails que nous avons donnés dans le chapitre précédent.

Presque tous les minerais métalliques qui contiennent de l'or renferment aussi de l'argent, et les opérations doivent être conduites de manière à réunir dans un bouton l'argent et l'or des minerais. Parmi les divers procédés que nous avons décrits dans le chapitre de l'argent, il faut choisir ceux qui sont les plus convenables dans les différents cas particuliers; il faut prendre quelques précautions spéciales pour limiter le plus possible la perte des métaux précieux. C'est seulement sur le choix des procédés et sur les précautions les plus essentielles que nous avons à présenter quelques observations.

Considérons d'abord les minerais et matières aurifères qui ne peuvent pas être passées directement à la coupelle : les pyrites, le sulfure d'antimoine, les minerais de cuivre, la blende, la galène, les tellurures et les alluvions.

Nous admettons de plus que l'or est le métal principal, c'est-à-dire que, tout en cherchant à constater si les minerais sont argentifères, on attache plus d'importance à la détermination de l'or qu'à celle de l'argent.

Les essais comprennent trois séries d'opérations : dans la première, on réunit l'or et l'argent dans un culot de plomb assez pur pour passer facilement à la coupelle; dans la seconde, on sépare ensemble, par coupellation, l'or et l'argent du plomb; dans la troisième, on effectue la séparation de l'or et de l'argent, on cherche à faire aussi exactement que possible l'évaluation ou la pesée de l'or.

PRODUCTION DU CULOT DE PLOMB.

On peut produire le culot de plomb par deux méthodes différentes : par scorification, par fusion avec divers réactifs.

La scorification doit être conduite comme nous l'avons dit pour

Digitized by Google

les minerais d'argent; nous n'avons rien à ajouter aux détails que nous avons donnés. On emploie rarement ce procédé, bien qu'il permette de concentrer assez rapidement, et sans perte, l'or des minerais dans un culot de plomb d'une pureté suffisante. Les minerais sont généralement très-pauvres : on est obligé d'opérer sur des poids considérables pour déterminer leur teneur ; la scorification d'une grande masse de matières est une opération très-incommode.

Nous ne parlerons que de la seconde méthode, de la fusion des minerais avec divers réactifs. Dans les essais, il ne faut pas perdre de vue que l'affinité de l'or pour le plomb métallique, bien que très-grande, n'empêche pas l'or de rester en partie dans les scories lorsque celles-ci contiennent des sulfures, ou lorsqu'elles renferment des silicates un peu fortement acides.

Il est essentiel de choisir les réactifs de telle sorte que les scories, parfaitement fluides, ne renferment que des corps oxydés, et soient très-basiques. La perte de l'or à la coupellation n'augmente pas notablement avec le poids du culot de plomb ; il ne faut donc pas s'astreindre à obtenir dans la fusion des culots d'un poids assez faible : on doit, au contraire, s'attacher à produire des culots pesant de 50 à 60 grammes, et même davantage ; on est plus certain d'enlever la totalité de l'or aux scories, et de rendre négligeable la perte qui résulte des fines grenailles de plomb adhérentes aux parois des creusets, ou disséminées dans les scories.

Pyrites de fer. — Le poids des pyrites sur lequel il convient d'opérer est extrêmement variable : pour les minerais riches, par exemple pour certains échantillons de pyrites de la mine *Maxwell* (Californie), on obtient des résultats très-exacts en traitant de 10 à 20 grammes; mais, en général, les minerais pyriteux contiennent une proportion d'or tellement faible, qu'il faut opérer sur 200 grammes au moins pour obtenir une quantité notable d'or.

Deux procédés de fusion peuvent être adoptés; l'un d'eux est applicable à tous les minerais, riches ou pauvres ; l'autre ne s'applique qu'aux minerais riches.

Premier procédé. — On grille le minerai dans un têt en terre réfractaire, dont la surface intérieure est garnie de sanguine;

Digitized by Google

on prend, dans le grillage, les précautions que nous avons précédemment recommandées, pour expulser à très-peu près la totalité du soufre à l'état d'acide sulfureux, pour limiter le plus possible la production des arséniates et des sulfates.

On mélange le minerai grillé avec 1 partie de borax, 1 partie de carbonate de soude, 2 parties de litharge. On fond le mélange dans un grand creuset de terre; on évite l'emploi d'une lame de fer pour apaiser le boursouflement.

Lorsque les matières sont arrivées à l'état de fusion tranquille, on introduit dans le creuset, en trois ou quatre fois, 60 grammes de litharge intimement mélangée avec 2 grammes de charbon. Avant chaque addition, on a soin de laisser refroidir un peu le creuset, afin que, les matières étant moins fluides, le contact du plomb métallique avec la scorie soit plus prolongé. On termine l'opération par un coup de feu qui doit durer seulement quatre ou cinq minutes.

On laisse refroidir très-lentement. En cassant le creuset froid, on en retire un culot de plomb, pesant de 40 à 50 grammes, et contenant tout l'or du minerai.

Second procédé. — On fait fondre le minerai avec du nitre, du carbonate de soude, du borax et de la litharge. Le nitre doit être en quantité suffisante pour produire l'oxydation à peu près totale du soufre, de l'arsenic et des métaux; la litharge ne doit donner que très-peu de plomb métallique. Lorsque toutes les matières sont bien fondues on ajoute, par fractions, 60 grammes de litharge intimement mélangée avec 2 grammes de charbon.

On doit avoir la précaution, que nous avons déjà recommandée plusieurs fois, de laisser refroidir le creuset avant chacune des additions du mélange litharge et charbon.

Le culot de plomb obtenu dans ces conditions pèse ordinairement de 40 à 60 grammes; il est très-pur et contient l'or et l'argent du minerai.

Pour déterminer la quantité de nitre qu'il convient d'employer, il faut faire un essai préalable, en fondant 1 gramme du minerai avec 100 grammes de litharge. Soit p le poids du culot de plomb obtenu, on calcule la quantité de nitre qui correspond, pour l'action oxydante, à ce poids p de plomb.

Chaque opérateur a son coefficient spécial pour les actions oxydantes relatives du nitre et de la litharge: en général, 1 partie de

Digitized by Google

nitre équivaut à 3 ou à 4 parties de litharge. En admettant le rapport de 1 : 4, on prend pour la quantité de nitre à employer pour le poids P du minerai, sur lequel on doit opérer, $P.\frac{p}{4}$; c'est-à-dire qu'on emploie la quantité de nitre qui, d'après l'essai préliminaire, est suffisante pour oxyder toutes les matières oxydables du minerai, et pour prévenir toute réduction de la litharge. C'est là une différence importante à signaler dans l'application du procédé pour les essais d'argent et pour les essais d'or [1].

La proportion de nitre qu'il faut employer étant très-grande, on ne peut pas conduire convenablement la fusion lorsqu'on opère sur un poids un peu fort de minerai ; il est déjà très-difficile d'amener les matières à l'état de fusion tranquille lorsqu'on opère sur 15 grammes de pyrite ; le procédé n'est donc pas applicable aux minerais pauvres.

Nous citerons un seul exemple numérique des proportions des réactifs.

Pour une pyrite arsénicale contenant au plus 10 pour 100 de gangue quartzeuse, en opérant sur 15 grammes de minerai, on emploie 30 grammes de carbonate de soude, 20 grammes de borax, 100 grammes de litharge et 30 grammes de nitre.

Le mélange est placé dans un grand creuset de terre, qui doit être rempli tout au plus à la moitié de sa hauteur. On conduit la fusion avec une lenteur telle, que le boursouflement ne fasse pas passer une partie des matières par-dessus les bords du creuset.

[1] Quand il s'agit d'un minerai aurifère d'une teneur ordinairement très-faible, il est essentiel d'écarter toutes les causes de perte. En employant une quantité de nitre insuffisante, et en comptant sur la litharge pour achever l'oxydation du minerai, on s'expose à la formation d'une certaine proportion de sulfure ou d'arséniure d'or, dans les premiers moments de la fusion des matières, pour lesquelles on n'obtient pas toujours un mélange parfaitement intime du minerai, du nitre, des fondants alcalins et de la litharge. Le sulfure et l'arséniure d'or sont promptement décomposés par la litharge (qui est toujours en grand excès) lorsque le creuset est porté au rouge ; mais la décomposition est-elle rigoureusement complète, et l'or est-il ramené entièrement à l'état métallique ? C'est ce qu'il est impossible d'affirmer. La cause de perte est certainement très-faible ; elle ne prend de l'importance qu'en raison de la valeur de l'or, et en raison de la petite quantité d'or qu'il s'agit d'évaluer.

La même cause de perte se présente dans la fusion des minerais d'argent ; mais dans ce cas elle est tout à fait négligeable, non-seulement en raison de la valeur de l'argent et de la quantité de l'argent qu'il faut évaluer, mais encore par comparaison avec les autres causes de perte qui ont une importance beaucoup plus grande, et qu'il est impossible d'éviter.

Digitized by Google

On n'obtient la fusion tranquille qu'au bout d'un temps assez long, de 45 à 60 minutes, et souvent le creuset ne résiste pas à l'action corrosive de la litharge et des réactifs alcalins.

Cuivre pyriteux. — Cuivre panaché. — Ces deux classes de minerais doivent être traitées comme les pyrites de fer. Ces minerais contiennent ordinairement très-peu d'or, il faut leur appliquer le premier des deux procédés que nous avons indiqués : grillage dans un têt; fusion avec des réactifs capables de scorifier les matières oxydées produites par le grillage; addition de litharge et de charbon.

Le culot de plomb contient toujours un peu de cuivre, et ne peut passer facilement à la coupelle que si la proportion du cuivre est très-faible relativement à celle du plomb. On cherche à obtenir un culot de plomb pesant de 80 à 100 grammes.

Pour l'addition fractionnée du mélange de litharge et de charbon, à la fin de l'opération, on emploie 100 grammes de litharge et 3 grammes de charbon. C'est là, du reste, la seule différence entre les opérations faites sur les pyrites de fer et celles qui sont effectuées sur les cuivres pyriteux ou panachés.

Blende. — Les blendes sont presque toujours très-faiblement aurifères, et pour constater la présence de l'or on est obligé d'opérer sur 200 grammes au moins; souvent même ce poids est encore insuffisant.

Le seul procédé d'essai applicable est celui que nous avons indiqué pour les pyrites : grillage, fusion avec des réactifs alcalins, addition de litharge et de charbon.

Le grillage ne présente pas de difficultés spéciales; on le commence à la température du rouge sombre, en limitant la quantité d'air qui peut arriver sur le minerai; on le termine au rouge vif sous le moufle. On parvient assez facilement à obtenir un minerai bien grillé, ne renfermant qu'une très-faible proportion de sulfates. La perte d'or dans le grillage de la blende est nulle ou du moins négligeable.

La fusion est au contraire très-difficile à réussir; il faut produire une scorie parfaitement fluide, bien qu'elle contienne un poids considérable d'oxyde de zinc, ce qui oblige à employer une énorme proportion de fondants.

Digitized by Google

Citons un exemple numérique :

On a grillé 200 grammes de blende à gangue de fer carbonaté, contenant environ 47 pour 100 de zinc; le minerai grillé doit contenir de 110 à 115 grammes d'oxyde de zinc, en grande partie à l'état libre, en partie à l'état de sulfate; il contient en outre de l'oxyde de fer, du sulfate de chaux, etc.

On mélange le minerai grillé avec 300 grammes de litharge, 300 grammes de borax, 100 grammes de carbonate de soude. On a donc à faire fondre près de 900 grammes de matières, et la fusion ne peut pas s'effectuer sans boursouflement. Il est impossible d'opérer dans un seul creuset : on est obligé de répartir le mélange entre deux ou même entre trois creusets. Dans chacun d'eux on introduit, lorsque les matières sont en fusion tranquille, 60 grammes de litharge mélangée avec 2 grammes de charbon. Chacun des culots obtenus pèse de 40 à 50 grammes ; il faut les réunir pour la coupellation.

Nous devons faire observer que les blendes sont plus ordinairement argentifères qu'aurifères, et que, dans l'essai, conduit comme nous venons de l'indiquer, on ne peut espérer aucune approximation pour l'argent. Une fraction notable de ce métal est perdue pendant le grillage; une autre portion, également importante, est perdue pendant la coupellation des culots de plomb.

Il faut donc faire pour les blendes deux essais séparés : l'un spécialement pour argent, l'autre pour or. Dans le premier, il est généralement inutile de tenir compte de l'or dans la pesée du bouton d'argent; dans le second, le bouton donné par la coupellation doit servir seulement à l'évaluation de l'or [1].

Sulfure d'antimoine. — Cuivre gris. — Ces minerais sont rarement assez riches en or pour qu'on puisse faire l'essai sur 15 grammes ou même sur 25 grammes. En opérant sur un poids aussi faible, on peut seulement constater la présence de l'or; il n'est pas possible de fixer approximativement la teneur du minerai. Il faut presque toujours faire l'essai sur 150 ou 200 grammes.

[1] Cette observation est applicable à tous les minerais argentifères qui renferment très-peu d'or. La détermination de l'argent doit être faite dans un essai spécial : l'essai pour or ne permet pas d'obtenir pour l'argent une approximation suffisante.

Digitized by Google

L'essai comprend deux opérations, comme pour la blende : le grillage et la fusion.

Le grillage doit être conduit à peu près comme celui de la blende ; mais il présente beaucoup plus de difficultés, principalement lorsque le minerai proposé est du sulfure d'antimoine à peu près pur. Il faut élever la température avec la plus grande lenteur, afin d'éviter l'agglomération ; il faut en même temps ne laisser arriver sur le minerai qu'une quantité d'air très-limitée, afin d'expulser la majeure partie du soufre, de l'antimoine et de l'arsenic. On termine le grillage au rouge vif.

Le minerai grillé est fondu avec 1 partie de borax, 1 partie de carbonate de soude et 200 grammes de litharge. Lorsque les matières sont en fusion tranquille, on ajoute, en deux ou trois fois, 60 grammes de litharge mélangée avec 2 grammes de charbon. On peut ordinairement effectuer la fusion dans un seul creuset : le volume des matières à fondre est moins grand que dans le cas d'une blende grillée, et, de plus, il n'est pas nécessaire de faire chauffer aussi fortement pour rendre les scories bien liquides ; le boursouflement est beaucoup moins à craindre.

Le culot de plomb obtenu est toujours assez impur : il contient une proportion notable d'antimoine, ou bien de cuivre, d'antimoine et d'arsenic, suivant la nature du minerai traité ; il ne passe pas facilement à la coupelle sans addition de plomb. Cette addition n'a pas, du reste, un grave inconvénient : elle n'augmente pas notablement la perte d'or qui est faite dans la coupellation.

Lorsqu'il s'agit d'un minerai contenant de l'argent, il y a perte très-grande d'argent pendant le grillage, et ensuite pendant la coupellation du plomb impur. Les opérations que nous venons d'indiquer ne peuvent pas conduire à la détermination de l'argent ; il faut faire un essai spécial pour constater la teneur du minerai en argent.

Galènes. — Les galènes sont assez rarement aurifères, et, lorsqu'elles contiennent de l'or, elles en renferment une proportion tellement faible, qu'on ne parvient presque jamais à la déterminer avec quelque approximation. On se contente généralement de faire l'essai pour argent, et de vérifier si le bouton d'argent contient un peu d'or. Lorsque cette recherche qualitative de

Digitized by Google

l'or fait supposer que le minerai est notablement aurifère, on cherche à évaluer le poids de minerai qu'il convient de traiter pour obtenir une quantité d'or appréciable par la balance; ce poids est ordinairement très-fort, de 400 à 500 grammes.

L'essai pour or, fait sur une quantité aussi grande de minerai, exige des précautions spéciales : le procédé qui donne les résultats les moins incertains est analogue à celui que nous avons indiqué pour les pyrites, pour la blende, pour le sulfure d'antimoine et pour le cuivre gris.

On grille le minerai dans un têt de grandes dimensions, en prenant les précautions nécessaires pour éviter l'agglomération, et pour limiter le plus possible la formation des sulfates. On fond le minerai grillé avec 1 partie de borax, ou bien avec 1 partie de carbonate de soude, suivant la nature des gangues. Lorsque les matières sont en pleine fusion, on ajoute, en trois ou quatre fois, 100 grammes de litharge mélangée avec 2 grammes de charbon.

Le culot de plomb obtenu est très-pur; il pèse de 60 à 70 grammes; il contient à très-peu près tout l'or du minerai, mais il ne renferme pas la totalité de l'argent : il y a eu perte très-forte de ce métal pendant le grillage.

La fusion a lieu avec une grande facilité; elle n'exige pas une température très-élevée, et n'est pas accompagnée d'un vif boursouflement. On peut presque toujours fondre la totalité du minerai dans un seul creuset.

Lorsqu'on effectue la fusion dans deux creusets, on doit introduire dans chacun d'eux 60 grammes de litharge mélangée avec 2 grammes de charbon. Les deux culots pèsent ensemble plus de 100 grammes; mais il n'en résulte pas de perte notable : la détermination de l'or n'est pas plus inexacte.

Tellurures. — Les tellurures contenant ordinairement une proportion d'or assez forte, on peut opérer sur 10 grammes, ou même sur 5 grammes pour les minerais riches. On mélange le minerai porphyrisé avec 3 parties de nitre, 2 parties de carbonate de soude et 10 parties de litharge. On fait fondre au creuset de terre, en conduisant le feu avec les précautions nécessaires pour éviter un trop vif boursouflement. Lorsque les matières sont parfaitement fondues et le nitre entièrement décomposé,

Digitized by Google

on introduit dans le creuset, en trois ou quatre fois, 60 grammes de litharge mélangée avec 2 grammes de charbon. On a soin de laisser refroidir un peu le creuset avant chacune des additions successives de litharge et de charbon.

En cassant le creuset après refroidissement, on en retire un culot de plomb, presque toujours un peu aigre, pesant de 45 à 50 grammes, contenant à très-peu près tout l'or et tout l'argent du minerai, renfermant une certaine proportion d'antimoine et de tellure. Ce culot ne passe bien à la coupelle qu'avec addition de plomb pur. Il y a perte notable d'argent pendant la coupellation; mais la perte d'or est négligeable. L'analyse du bouton donne pour l'or une détermination plus exacte que pour l'argent.

Alluvions. — Aucun des procédés que nous avons indiqués n'est directement applicable aux roches quartzeuses contenant quelques grains ou paillettes d'or, aux alluvions anciennes ou modernes, dans lesquelles l'or est disséminé avec la plus grande irrégularité, soit en paillettes très-fines, soit en grains de dimensions appréciables. On ne peut obtenir une indication approchée de leur teneur qu'en opérant sur plusieurs centaines de kilogrammes; la *prise d'essai* doit représenter une masse considérable de matières d'une teneur extrêmement irrégulière, et on n'arrive pas facilement à prélever un échantillon moyen, même en admettant que le poids de cet échantillon s'élève à 400 ou à 500 kilogrammes.

Nous n'avons pas à nous occuper ici des précautions qu'il convient de prendre dans le prélèvement de la prise d'essai; nous décrirons seulement la marche qu'il faut suivre pour déterminer approximativement l'or contenu dans un poids très-fort d'alluvions. Cet exemple suffira pour faire comprendre de quelle manière il faut opérer pour le quartz aurifère.

On fractionne la matière en lots pesant de 20 à 25 kilogrammes. On les traite successivement dans de grandes terrines en grès.

On délaye la matière dans l'eau, soit à la main, soit avec une spatule de bois; on la débarrasse par décantations de toutes les parties fines qui peuvent être mises et rester pendant quelques secondes en suspension dans l'eau; on ne laisse dans la terrine que les sables et les galets. Les parties fines enlevées par les

Digitized by Google

décantations peuvent entraîner quelques petites paillettes d'or; il faut recueillir toutes les eaux décantées, et laisser déposer les matières en suspension.

On sépare à la main les galets un peu gros; on passe ensuite au tamis les sables fins et les gros sables; les ouvertures du tamis doivent avoir au plus $0^m,001$ de côté. Lorsqu'on a terminé le traitement de tous les lots, on réunit les produits semblables; on les fait sécher, et on les pèse. La matière se trouve ainsi divisée en quatre parties : les matières fines, les sables fins, les gros sables, les galets.

Matières fines. — On lave ces matières sur une toile inclinée, sous un courant d'eau très-lent. Nous ne pouvons citer aucun nombre pour l'inclinaison et pour la longueur de la toile, pour le poids de la matière qu'il convient de prendre pour une *lavée*, pour la quantité d'eau. Il faut avoir l'habitude du lavage sur une toile pour réussir l'opération, et on reconnaît alors immédiatement quelles conditions sont les plus favorables dans chaque cas particulier.

Le but qu'il s'agit d'atteindre est de faire entraîner par l'eau vers la partie inférieure de la toile toutes les matières terreuses légères, et de retenir sur le haut de la toile les grains les plus lourds de fer oxydé, de fer oxydulé, de fer titané, etc., et les paillettes d'or.

Après chaque *lavée*, on recueille les matières qui ont été retenues en haut de la toile; on les fait passer dans une capsule.

Lorsque le lavage est terminé, on fait sécher les matières dans la capsule; on les pèse. On les fait fondre avec 2 parties de borax et 10 parties de litharge. A la fin de l'opération, on ajoute en plusieurs fois 60 grammes de litharge mélangée avec 2 grammes de charbon. On produit ainsi un culot de plomb qui renferme tout l'or que les alluvions contiennent à l'état de paillettes assez fines pour être tenues en suspension dans l'eau.

Sables fins. — Les sables fins sont lavés de la même manière sur une toile; le lavage est un peu plus long; mais il offre moins de difficultés, parce que les grains d'or qu'il s'agit de retenir ont des dimensions appréciables et sont moins aisément entraînés par l'eau. Les grains de fer oxydé, etc., restent avec l'or sur le haut de la toile. Après chaque *lavée*, on fait passer dans une capsule les sables lourds qui ont été retenus.

Digitized by Google

Lorsque le lavage est terminé, on remet sur la toile les sables recueillis dans la capsule, et on procède à un second lavage; on cherche à enrichir la matière en faisant entraîner par l'eau une partie des grains de fer oxydé, de fer oxydulé, etc. Il ne faut pas pousser trop loin l'enrichissement, dans la crainte de laisser entraîner par l'eau les grains d'or les plus fins. On fait sécher les sables enrichis ; on enlève avec une pince les grains d'or visibles, et on les conserve. Tout le reste est pulvérisé et fondu avec du borax et de la litharge, comme nous l'avons indiqué pour les matières fines.

Le culot de plomb obtenu contient l'or des sables fins, ou du moins la portion de l'or qui n'a pas été enlevée à la pince après le lavage. Les grains d'or séparés à la pince doivent être réunis au culot de plomb pour la coupellation.

Gros sables. — Les grains des gros sables sont trop inégaux pour qu'on puisse les laver facilement. On les étale sur une feuille de papier verni ; on examine avec attention toutes les parties, afin d'enlever les grains d'or visibles.

Ce triage est très-long, car les gros sables constituent généralement la portion la plus grande des alluvions. Lorsqu'il est terminé, on pulvérise la matière, et on sépare par débourbage les parties fines et les sables fins. On lave séparément ces deux parties sur la toile ; on réunit les matières les plus lourdes qui ont été arrêtées en haut de la toile ; on les fond avec du borax et de la litharge, en ajoutant à la fin de la fusion 60 grammes de litharge mélangée avec 2 grammes de charbon.

Dans la coupellation du culot de plomb obtenu, on doit passer les grains d'or qui ont été séparés par le triage, afin d'obtenir réunie en un seul bouton la totalité de l'or contenu dans les gros sables.

Galets. — On concasse les galets et on les examine attentivement : lorsqu'on ne voit pas de paillettes d'or, on peut admettre que les galets ne sont pas aurifères ; dans le cas contraire, on les pulvérise, et on les traite comme nous venons de l'indiquer pour les gros sables.

On coupelle séparément les quatre culots de plomb ; les poids des boutons, corrigés de l'argent contenu dans la litharge, donnent la teneur en or des diverses parties des alluvions, matières fines, sables fins, gros sables, galets. La somme des poids des boutons permet de calculer la teneur des alluvions.

Digitized by Google

Il faut ensuite analyser les boutons et déterminer les proportions d'argent et d'or qu'ils contiennent.

Les opérations ainsi conduites sont très-longues, mais on ne doit pas chercher à les abréger en pulvérisant de suite les alluvions et en ne faisant qu'un seul lavage.

Il est essentiel d'obtenir, outre la teneur en or, toutes les indications qui peuvent être utiles dans le traitement en grand. Il importe surtout de constater à quel degré de finesse l'or se trouve réparti, à quelles pertes on s'expose en entraînant les matières fines par un courant d'eau trop rapide, ou en négligeant la pulvérisation des galets et des gros sables.

COUPELLATION.

Les culots de plomb qui sont produits dans les opérations dont nous venons de parler ont presque toujours un poids considérable; ils contiennent quelquefois des proportions notables de cuivre, d'antimoine, etc.

Ils renferment en même temps l'or et l'argent des minerais, et l'argent de la litharge employée. On ne doit chercher à évaluer avec exactitude que l'or contenu.

On passe les culots à la coupelle; on pèse les boutons d'argent et d'or; on les attaque par l'acide azotique ou par l'eau régale; on pèse l'or indissous par l'acide azotique, ou bien le chlorure d'argent: nous n'avons que peu de détails à présenter sur ces diverses opérations.

Coupellation. — On conduit la coupellation comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent pour le plomb argentifère; il faut seulement faire passer l'éclair à une température plus élevée, surtout lorsqu'on essaye un minerai riche en or et pauvre en argent.

La coupellation n'offre pas de difficultés lorsque le culot de plomb est à peu près pur; il n'en est pas de même quand le culot renferme de l'antimoine ou du cuivre : l'antimoine fait fendre la coupelle; le cuivre reste quelquefois en quantité appréciable dans le bouton d'or et d'argent.

On ne reconnaît pas facilement la présence du cuivre dans un culot de plomb; mais on n'a pas à s'en préoccuper; si le bouton

Digitized by Google

donné par la coupellation renferme du cuivre, il n'a pas la forme régulièrement arrondie des boutons d'or et d'argent ; on le repasse dans une nouvelle coupelle avec quelques grammes de plomb pauvre.

La présence de l'antimoine dans le plomb offre un inconvénient plus grave, car l'essai est souvent manqué lorsque la coupelle se fend pendant l'opération. Toutes les fois que la sonorité du culot de plomb fait supposer qu'il contient une proportion notable d'antimoine, il faut ajouter du plomb pauvre en quantité telle, que l'acide antimonique puisse être entraîné par la litharge dans la coupelle, sans que celle-ci se fende.

On ne doit pas craindre d'ajouter du plomb à un culot d'un poids déjà très-fort, ou de repasser à la coupelle un bouton cuivreux ; les pertes d'or sont très-faibles pendant la coupellation ; l'or ne se volatilise pas et n'est pas entraîné sensiblement par les vapeurs de plomb, il ne pénètre pas à l'état métallique dans les pores de la coupelle. La seule cause de perte est l'oxydation de l'or en présence des oxydes de cuivre et de plomb et de l'acide antimonique : cette cause de perte a peu d'importance ; on peut presque toujours la considérer comme négligeable dans les essais des minerais.

ANALYSE DU BOUTON D'OR ET D'ARGENT.

On doit traiter le bouton donné par la coupellation de manières très-différentes, suivant la richesse et la nature des minerais soumis à l'essai. Considérons quelques cas particuliers.

Galène faiblement aurifère. — Dans l'essai pour argent d'une galène contenant un peu d'or, on obtient un bouton d'argent aurifère pesant quelques milligrammes ; on cherche seulement à constater la présence de l'or dans le bouton. On traite le bouton par l'acide azotique pur, étendu de quatre fois environ son volume d'eau, en faisant chauffer à 50 ou à 60 degrés. On opère dans un tube de verre de $0^{m},01$ de diamètre, fermé par un bout. L'argent est promptement dissous ; l'or reste insoluble sous forme de paillettes brunes très-lourdes.

On peut constater ainsi la présence d'une quantité d'or extrêmement faible, de moins de $0^{gr},0001$; mais il est bien difficile d'*estimer* le poids de l'or qui reste indissous à $0^{gr},001$ près. L'esti-

Digitized by Google

mation ne peut pas servir à déterminer la teneur du minerai; elle permet seulement de calculer quel poids de minerai il faudra prendre pour obtenir, dans l'*essai pour or*, un bouton contenant quelques centigrammes de ce métal.

Sulfure d'antimoine riche. — Dans l'essai d'un sulfure d'antimoine[1] contenant une proportion d'or un peu notable, et en même temps riche en argent, on obtient un bouton pesant plusieurs centigrammes, dans lequel l'argent est ordinairement en proportion dominante. On lamine le bouton, afin de le réduire en ruban très-mince; on l'introduit dans un tube de verre, de $0^m,015$ environ de diamètre, fermé par un bout.

On fait agir sur le ruban, à une température de 75 à 80 degrés, d'abord de l'acide azotique un peu étendu, ensuite de l'acide azotique concentré.

L'argent se dissout, l'or reste insoluble sous forme de petites paillettes brunes. On lave l'or par décantations, en ayant l'attention de laisser l'or se déposer entièrement avant chaque décantation. Lorsque le lavage est terminé, on fait passer l'or dans une capsule; on le fait sécher à 120 ou à 130 degrés, et on le pèse sur une balance trébuchant au dix-milligramme.

Le lavage, la dessiccation et la pesée de l'or présentent de grandes difficultés en raison de l'état de division du métal : on est exposé à en perdre une petite quantité dans les décantations, et principalement lorsqu'on fait passer l'or du tube dans la capsule, et de la capsule sur le plateau de la balance.

Pyrites de fer pauvres en or. — Lorsqu'on essaye pour or une pyrite de fer d'une très-faible teneur, on obtient, même en opérant sur un poids très-fort, un bouton très-petit, pesant par exemple de 2 à 3 milligrammes; il contient toujours un peu d'argent, provenant soit du minerai lui-même, soit de la litharge employée. Le poids du bouton ne donne pas directement la teneur en or du minerai, il faut évaluer l'argent contenu.

On aplatit le bouton, et on le fait chauffer dans l'acide azotique concentré : l'or indissous retient peut-être un peu d'argent; mais on est obligé de négliger cette petite portion de l'argent :

[1] Nous rappelons ici que pour un pareil minerai on doit toujours faire deux essais : l'un pour argent, par le procédé mixte, l'autre pour or. Dans le premier, l'or est perdu : on ne pèse que l'argent; dans le second, on obtient dans un bouton la totalité de l'or et seulement la majeure partie de l'argent.

Digitized by Google

on cherche seulement à évaluer le métal qui est en dissolution dans l'acide azotique. On ne peut obtenir une évaluation approximative qu'en se servant d'une liqueur titrée de chlorure de sodium très-étendue d'eau.

On prépare une dissolution de chlorure alcalin étendue à un point tel que 1 centimètre cube puisse précipiter 1/2 milligramme d'argent. La liqueur titrée est contenue dans une burette graduée; on verse la liqueur par petites fractions dans la dissolution azotique, en ayant soin d'agiter chaque fois jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit nettement rassemblé ; on cherche à saisir le moment où l'addition de la liqueur titrée ne produit plus de trouble dans la dissolution azotique.

On calcule alors, d'après le volume employé, le poids de l'argent qui a été précipité. On peut obtenir, bien que difficilement, une approximation de 1/2 milligramme.

L'or est calculé par différence.

L'erreur commise sur ce métal pouvant s'élever à 1/2 milligramme, tandis que le poids de l'or est souvent de 1 ou 2 milligrammes seulement, on n'obtient pas pour la teneur en or du minerai une approximation suffisante.

Pyrites de fer riches en or. — En opérant sur un poids convenable de minerai, on obtient un bouton d'or peu argentifère, pesant plus de $0^{gr},100$. L'argent qu'il contient provient en partie du minerai, et en partie de la litharge; la proportion de l'argent dépasse rarement quelques centièmes du poids du bouton.

On peut suivre deux procédés pour déterminer la teneur du minerai : chercher à déterminer exactement l'argent pour évaluer l'or par différence; ou bien procéder par inquartation afin de pouvoir peser directement l'or. Le second procédé donne seul un résultat exact.

Dosage de l'argent. On ne doit peser l'argent à l'état de chlorure que dans le cas où le bouton est notablement argentifère. On passe le bouton au laminoir, on attaque par l'eau régale, on étend de beaucoup d'eau ; on lave le chlorure d'argent par décantations, on pèse le chlorure d'argent avec les précautions indiquées dans le chapitre précédent. On calcule l'argent d'après le poids du chlorure.

Le degré d'exactitude qu'il est permis d'espérer est variable avec le poids du chlorure d'argent. Lorsque ce poids est seulement de $0^{gr},020$ à $0^{gr},030$, on n'obtient qu'une approximation très-

Digitized by Google

douteuse. Quand le poids du chlorure est plus fort, on détermine plus exactement l'argent; cependant l'incertitude est toujours de plusieurs milligrammes, et cette erreur est entièrement reportée sur l'or, qui est évalué par différence.

On obtient une évaluation plus exacte de l'argent en se servant d'une dissolution titrée de chlorure de sodium qu'on fait agir sur une liqueur azotique; mais, pour procéder ainsi, il faut transformer le chlorure d'argent en azotate, et la transformation ne peut pas se faire sans perte appréciable.

On voit, d'après ces courtes observations, que l'évaluation de l'or par différence ne peut donner que bien rarement la teneur en or du minerai avec une approximation suffisante.

On arrive à peser l'or à l'état métallique par les opérations suivantes : **Pesée de l'or métallique.**

Après avoir pesé le bouton d'or argentifère, on le passe à la coupelle avec trois fois son poids d'argent fin, et de 2 à 3 grammes de plomb. On lamine le nouveau bouton, on enroule le ruban en cornet, et on le traite par l'acide azotique. On pèse l'or indissous, en prenant les précautions précédemment indiquées.

L'or ainsi obtenu retient presque toujours un peu d'argent, mais la quantité de ce métal est très-faible quand les opérations ont été conduites avec les soins convenables; elle ne compense même pas les pertes qui ont été faites dans l'essai.

C'est toujours ainsi qu'il faut procéder lorsqu'il est important de déterminer la teneur d'un minerai riche en or et pauvre en argent.

Coupellation directe des alliages. — On peut passer directement à la coupelle un certain nombre de matières aurifères; nous considérerons seulement les alliages de cuivre et d'or, de cuivre, d'or et de platine.

Or et cuivre. — On obtient l'or à peu près pur en coupellant l'alliage avec du plomb. L'affinité de l'or pour le cuivre est encore plus grande que celle de l'argent; il faut employer une proportion de plomb beaucoup plus forte que dans le cas d'un alliage d'argent et de cuivre, pour obtenir l'oxydation presque totale du cuivre, et un bouton d'or assez pur pour que son poids puisse servir à la détermination exacte du titre de l'alliage.

Pour les monnaies qui contiennent 100 millièmes, et pour les

Digitized by Google

bijoux qui renferment au plus 250 millièmes de cuivre, il faut de 140 à 160 parties de plomb pour 1 partie de cuivre.

En terminant la coupellation à une température très-élevée, on parvient à ne laisser dans le bouton d'or qu'une proportion extrêmement faible de cuivre, de 2 à 3 millièmes ; mais on n'arrive pas à un bouton d'or rigoureusement exempt de cuivre, alors même qu'on emploie une quantité de plomb beaucoup plus forte que celle indiquée précédemment, ou bien en repassant à la coupelle avec du plomb le bouton obtenu dans une première opération. Les dernières traces de cuivre ne peuvent pas être enlevées à l'or par la coupellation avec du plomb.

On réussit plus facilement à faire passer tout le cuivre dans la coupelle en ajoutant de l'argent à l'alliage d'or et de cuivre. Après avoir fait fondre le plomb dans la coupelle, on ajoute l'alliage proposé, et un poids d'argent fin égal à trois fois la quantité d'or que doit renfermer l'alliage d'après son titre présumé.

On emploie seulement de 90 à 100 parties de plomb pour 1 partie de cuivre. Le bouton obtenu ne contient ordinairement que des traces tout à fait négligeables de cuivre. Le poids du bouton ne peut pas donner la teneur en or de l'alliage proposé ; il y a perte notable d'argent pendant la coupellation ; le bouton ne contient pas la totalité de l'argent fin qui a été employé ; il faut peser l'or à l'état métallique.

On lamine le bouton ; on dissout l'argent par l'acide azotique ; on pèse le cornet d'or indissous par l'acide. L'or ainsi obtenu retenant un peu d'argent, on est encore exposé à trouver pour l'alliage une teneur un peu trop élevée.

Or, platine et cuivre. — Les alliages d'or, de platine et de cuivre ne peuvent pas être coupellés avec du plomb seul : si forte que soit la proportion du plomb, le bouton d'or et de platine retient une quantité très-notable de cuivre.

Il faut ajouter à l'alliage de 3 à 4 parties d'argent fin pour 1 partie d'or et de platine : en employant 100 parties de plomb pour 1 partie de cuivre, on parvient à faire passer tout le cuivre dans la coupelle, et à obtenir un bouton d'argent, d'or et de platine ne renfermant qu'une quantité de cuivre tout à fait négligeable.

L'analyse du bouton est faite de la manière suivante :

On lamine le bouton en un ruban très-mince ; on le contourne

Digitized by Google

en cornet, et on le traite par l'acide azotique ; l'or seul reste insoluble, le platine et l'argent sont dissous par l'acide.

La pesée de l'or peut être faite avec une exactitude suffisante. Il serait très-difficile de déterminer directement le platine : il faut doser l'argent contenu dans la liqueur acide, et calculer le platine par différence.

Digitized by Google

CHAPITRE XXIII.

PLATINE. $Pt = 1232,08$.

Le platine est employé dans les laboratoires sous forme de capsules, de creusets, de cornues, de tubes, de nacelles, etc., et sous un état bien différent, en *éponge* ou en *mousse*.

Travaillé au rouge plus ou moins vif, le platine est d'un blanc grisâtre ; il est susceptible de prendre un très-beau poli, qui ne se ternit pas au contact de l'air ; il ne fond pas aux températures qui peuvent être produites dans les fours ordinairement employés au laboratoire. On peut le fondre en grandes masses, et même le volatiser, dans un four construit en chaux, en se servant comme combustible d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène, ou bien d'oxygène et de gaz d'éclairage.

Le platine fondu et coulé, ou refroidi lentement, est criblé de cavités, ce qui le rend très-difficile à travailler au marteau. Sa densité est de 21,15. On éprouve moins de difficultés à forger au rouge vif le platine très-divisé qui a été aggloméré avec les précautions convenables.

Le platine travaillé au marteau est ductile, malléable, presque aussi tenace que le fer ; sa densité varie de 21,47 à 21,53 ; elle peut même devenir encore un peu plus grande par le laminage et par le passage à la filière.

On obtient le platine extrêmement divisé, sous forme d'une mousse noire tachant les doigts, en décomposant un sel de protoxyde ou le protochlorure par l'alcool, à la température de 100 degrés ; sa densité varie de 15,78 à 17, 57.

On prépare l'éponge de platine par la calcination d'un sel ou d'un chlorure ; le platine est alors d'un gris plus ou moins foncé, mat, spongieux et faiblement aggloméré ; sa densité est un peu plus grande que celle de la mousse de platine.

Le platine en fusion dissout l'oxygène ; il roche comme l'argent lorsqu'il n'est pas refroidi très-lentement. Sous forme de mousse ou d'éponge, le platine absorbe des volumes considérables de

Digitized by Google

différents gaz, avec dégagement de chaleur; ces propriétés sont utilisées pour produire des actions chimiques, telles que la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène.

Le platine ne s'oxyde pas à l'air, au moins aux températures auxquelles il est exposé dans les opérations analytiques; lorsqu'on le porte à un degré de chaleur tel, qu'il se volatise en partie, on observe une flamme blanche très-vive, qui paraît indiquer que le métal en vapeur peut s'oxyder.

Le platine ne décompose pas l'eau; il est inattaquable par la plupart des acides: ainsi, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ne dissolvent pas le platine pur, alors même qu'il est très-divisé. Lorsque le platine est combiné avec quelques métaux, notamment avec l'argent, il est attaqué par l'acide azotique; il est entièrement dissous par cet acide lorsque l'alliage renferme une proportion suffisante d'argent. L'acide sulfurique n'attaque pas sensiblement le platine combiné à l'argent.

L'eau régale dissout assez facilement le platine très-divisé; il agit plus lentement sur le métal travaillé. Lorsqu'on fait chauffer de l'eau régale dans une capsule de platine, la surface de la capsule, promptement attaquée, présente une apparence analogue à celle du moiré métallique.

Les dissolutions alcalines, chaudes et concentrées, n'exercent pas d'action sensible sur le platine. Par voie sèche, le métal est attaqué promptement par les alcalis caustiques, même à l'abri du contact de l'air; la potasse et la lithine agissent avec beaucoup plus d'activité que la soude. La chaux et généralement tous les oxydes infusibles, difficilement réductibles, sont à peu près sans action sur le platine, même au rouge très-vif.

Les oxydes indécomposables par la chaleur seule, mais dont les métaux ne retiennent pas l'oxygène avec beaucoup d'énergie, attaquent quelquefois assez rapidement le platine; les oxydes de plomb et de bismuth sont dans ce cas.

On peut employer un creuset de platine pour faire fondre des silicates avec de la litharge ou avec du carbonate de plomb, pour décomposer le sulfate de plomb par le carbonate de soude. Lorsqu'on opère sous le moufle, ou dans une atmosphère très-oxydante, le platine est à peine attaqué; on doit cependant éviter de faire chauffer trop fort et trop longtemps.

Si on opère dans une atmosphère faiblement réductrice, par

Digitized by Google

exemple sur un feu de charbon ou sur la flamme d'une lampe à alcool à courant d'air forcé, le creuset de platine est presque toujours percé. L'effet est produit par la réduction partielle de l'oxyde de plomb, et par la formation d'un alliage fusible de plomb et de platine.

Le bisulfate d'ammoniaque est sans action sur le platine ; mais le bisulfate de potasse attaque lentement le métal ; il ne se forme pas de composé soluble dans l'eau, en sorte que dans les opérations analytiques on peut faire agir le bisulfate alcalin dans un creuset de platine, et faire chauffer pendant plusieurs heures au rouge, sans qu'il en résulte des difficultés pour l'analyse elle-même ; mais le creuset ne résiste pas longtemps : le métal devient aigre et cassant, et le creuset est mis très-promptement hors de service.

Par voie humide, le sulfhydrate d'ammoniaque et les sulfures alcalins n'agissent pas sensiblement sur le platine ; au contraire, par voie sèche, les sulfures alcalins et presque tous les sulfures métalliques fusibles attaquent assez rapidement le platine.

Les sulfures infusibles, comme ceux de zinc et de cadmium, lorsqu'ils ne sont pas mélangés avec du soufre libre, peuvent être grillés dans une capsule de platine sans que le métal soit notablement attaqué ; mais il faut pour cela que l'action oxydante de l'air soit énergique. Nous avons dit précédemment que le grillage de ces sulfures, notamment le grillage du sulfure de zinc, doit être conduit dans des conditions tout à fait opposées. Dans le commencement du grillage, il faut limiter l'action oxydante de l'air, et alors la capsule de platine est toujours attaquée assez fortement.

L'arsenic, le phosphore, les arséniures, et les phosphures métalliques attaquent rapidement le platine. L'acide arsénieux lui-même n'est pas sans action.

Lorsqu'on doit calciner dans une capsule ou dans un creuset de platine des sulfates, des arséniates ou des phosphates, il faut éviter avec la plus grande attention toute action réductrice, qui pourrait donner naissance à des sulfures, à des arséniures, ou à des phosphures, car ces composés attaquent plus ou moins fortement le platine.

Le chlore gazeux et l'eau de chlore agissent rapidement sur le platine très-divisé, lentement au contraire sur le platine travaillé ;

Digitized by Google

le brome et l'iode n'exercent que des actions très-faibles, même sur le platine très-divisé.

On connaît deux oxydes, et on admet que leurs compositions sont représentées par les formules, PtO, PtO^2. Tous les deux sont décomposables par la chaleur. Ils sont aisément réduits par tous les corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène. Cependant l'acide sulfureux se combine avec le protoxyde, et ne précipite pas le platine à l'état métallique, alors même qu'on le fait agir en grand excès et pendant longtemps. Platine et oxygène.

On a préparé deux sulfures de platine, PtS, PtS^2. Dans les opérations analytiques, on produit ces deux composés seulement par voie humide. Platine et soufre.

Par voie sèche on fait aisément passer le platine à l'état de sulfure, en faisant chauffer le métal très-divisé avec du soufre et du carbonate de soude, ou bien avec les persulfures alcalins.

La matière fondue paraît homogène ; elle contient le bisulfure de platine combiné avec le sulfure alcalin ; en la traitant par l'eau froide, on laisse insoluble la majeure partie du bisulfure métallique. Si, au contraire, on traite la matière fondue par l'eau bouillante, on la dissout en totalité ; la liqueur est fortement colorée en brun, et contient tout le platine à l'état de sulfure double.

Si la fusion est faite dans un creuset brasqué, et à la température du rouge blanc, on obtient un culot de couleur noire, à texture cristalline, et une scorie brune. Le culot est du protosulfure de platine ; la scorie contient une partie du platine à l'état de bisulfure combiné avec le sulfure alcalin.

Par voie humide on obtient les deux sulfures en faisant agir sur les dissolutions de platine l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré produit un précipité d'un brun plus ou moins foncé dans les dissolutions qui renferment le protoxyde ou le bioxyde de platine, ou bien les chlorures correspondants.

La précipitation n'est pas complète lorsque les dissolutions sont cencentrées et fortement acides. Il faut opérer comme pour précipiter le plomb contenu dans une liqueur chlorhydrique ; on fait arriver l'hydrogène sulfuré en courant très-rapide dans la dissolution acide un peu concentrée ; on étend progressivement d'eau jusqu'à ce que la dissolution, très-étendue, soit à peine acidulée ; on bouche la fiole, et on laisse l'hydrogène sulfuré agir

Digitized by Google

en excès pendant au moins vingt-quatre heures. On peut laver le précipité par décantations et sur un filtre; il ne s'altère pas à l'air, à la température ordinaire.

La composition du sulfure obtenu correspond à celle de l'oxyde ou du chlorure contenu dans la dissolution.

On ne fait agir le sulfhydrate que sur les liqueurs qui contiennent le bioxyde ou le bichlorure de platine, et qui ne renferment pas un excès d'acide. Tant que le sulfhydrate n'est pas en excès, le platine est presque entièrement précipité à l'état de sulfure, la liqueur est faiblement colorée et brune; il faut ajouter un énorme excès de réactif pour dissoudre complétement quelques grammes de sulfure. La dissolution est colorée en brun rougeâtre très-foncé.

En la traitant par une quantité d'acide suffisante pour décomposer le sulfhydrate, on obtient un précipité d'un brun jaunâtre de soufre libre et de bisulfure de platine. Le précipité se rassemble mal, et la précipitation n'est pas complète lorsqu'on fait agir trop d'acide et lorsque la liqueur est concentrée. Le précipité doit toujours être lavé par décantations avant d'être recueilli sur un filtre; il retient avec beaucoup de force les sels ammoniacaux dont il est imprégné.

Protosulfure PtS. — Le protosulfure est d'un gris foncé; il a l'éclat métallique; il est fusible et prend la texture cristalline par refroidissement lent. Il n'est pas décomposé quand on le fait chauffer au rouge dans un creuset de porcelaine à l'abri du contact de l'air; à la chaleur extrêmement élevée qui peut être produite avec le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, le platine abandonne entièrement le soufre. Par grillage sous le moufle, il donne du platine métallique et de l'acide sulfureux.

Préparé par voie humide, il n'est pas nettement insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque; mais il paraît se dissoudre en se transformant lentement en bisulfure. Lorsqu'il a été calciné, il est tout à fait insoluble dans le sulfhydrate et dans les sulfures alcalins.

Le protosulfure contient :

Platine	85,99
Soufre	14,01
	100,00

Digitized by Google

Bisulfure PtS^2. — Le bisulfure est d'un brun plus ou moins foncé, suivant la proportion de soufre libre avec lequel il est mélangé. Lorsqu'il a été bien lavé par décantations, on peut le recevoir sur un filtre, et le faire sécher au contact de l'air sans qu'il s'altère; mais on doit faire la dessiccation à une température peu élevée.

Par calcination au rouge dans un creuset de porcelaine, et dans une atmosphère non oxydante, il est transformé complétement en protosulfure. Lorsqu'on le fait chauffer sous le moufle au rouge sombre, il s'oxyde, et la majeure partie du soufre passe à l'état d'acide sulfurique.

Il est attaqué par l'acide chlorhydrique un peu concentré; l'acide azotique le dissout entièrement, à l'aide de la chaleur, et ne laisse insoluble que le soufre non combiné : tout le soufre du sulfure de platine passe à l'état d'acide sulfurique, au moins lorsque l'acide azotique est assez concentré.

Le sulfure se dissout assez facilement dans les dissolutions des alcalis caustiques, des carbonates alcalins, du sulfhydrate d'ammoniaque, des sulfures alcalins. Les liqueurs sont d'un brun très-foncé; lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique, employé en quantité convenable, on obtient la précipitation totale du platine à l'état de sulfure.

Le platine forme deux chlorures : $PtCl$, $PtCl^2$; ils sont décomposables par la chaleur, très-facilement réductibles par l'hydrogène. Ils se combinent aisément avec les chlorures alcalins, alcalins terreux, et métalliques; les chlorures doubles sont décomposés par la chaleur avec plus de difficulté que les chlorures simples. **Platine et chlore.**

Protochlorure $PtCl$. — On prépare le protochlorure de platine en chauffant le bichlorure à la température de fusion du plomb, tant qu'il y a dégagement appréciable de chlore. La matière ainsi calcinée contient encore un peu de bichlorure non décomposé, qu'on parvient à dissoudre par des lavages un peu prolongés, faits avec de l'eau froide.

Le protochlorure est d'un vert olivâtre; il ne s'altère pas quand on le conserve dans l'obscurité; à la lumière, il devient lentement noir.

Il est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique et sulfurique étendus. Il est un peu soluble dans l'acide chlorhydrique;

Digitized by Google

la liqueur est colorée en rouge; elle devient assez rapidement jaune au contact de l'air, par suite de la transformation du protochlorure en bichlorure. La même transformation a lieu lorsque le protochlorure imprégné d'acide chlorhydrique est exposé au contact de l'air.

Le protochlorure se dissout plus facilement dans une dissolution de bichlorure que dans l'acide chlorhydrique; la liqueur est colorée en brun très-foncé; elle prend lentement la couleur jaune, lorsqu'on l'expose à l'air après y avoir ajouté de l'acide chlorhydrique.

L'eau régale dissout aisément le protochlorure en le transformant en bichlorure; l'eau de chlore a la même action.

Les dissolutions étendues et froides de potasse et de soude décomposent le protochlorure; la majeure partie du platine reste indissoute à l'état de protoxyde; les liqueurs sont colorées en vert très-foncé lorsque les alcalis sont employés en grand excès.

A la température de 100 degrés, les alcalis déposent une certaine quantité de platine à l'état métallique. L'ammoniaque, agissant à l'aide de la chaleur et en grand excès sur la dissolution chlorhydrique du protochlorure, produit lentement un précipité vert, cristallin[1], insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique étendu; tout le platine est précipité.

On obtient des chlorures doubles, solubles dans l'eau et dans l'alcool, en versant les dissolutions de divers chlorures dans une liqueur chlorhydrique contenant du protochlorure de platine. On a réussi à faire cristalliser quelques-uns de ces chlorures doubles par une évaporation lente. Le chlorure double de platine et de potassium cristallise en prismes d'un beau rouge, dont la composition se rapporte à la formule $PtCl+KCl$.

Le protochlorure de platine contient :

Platine	73,55
Chlore	26,45
	100,00

[1] La composition des cristaux verts est représentée par la formule $PtCl,AzH^3$; on admet généralement que ce composé est un chlorure d'un radical complexe (AzH^3Pt), qui a été obtenu combiné avec l'oxygène. L'étude de ce composé a conduit à la découverte de combinaisons extrêmement curieuses; elles ne se présentent pas dans les opérations analytiques, et nous nous dispenserons de rappeler leurs caractères, bien connus d'ailleurs de tous les chimistes.

Digitized by Google

Bichlorure de platine $PtCl^2$. — Le bichlorure est d'un brun rougeâtre, décomposable par la chaleur, soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est plus soluble à chaud qu'à froid; on le fait aisément cristalliser par refroidissement.

Les dissolutions sont d'un rouge brun lorsqu'elles sont concentrées; étendues, elles sont d'un jaune orangé; elles deviennent jaunes par addition d'acide chlorhydrique. La dissolution acide du chlorure de platine paraît contenir du chlorhydrate de chlorure; elle donne, par évaporation lente, des cristaux jaunes, qui deviennent bruns, avec dégagement d'acide chlorhydrique, lorsqu'on les chauffe modérément.

L'acide sulfurique ne décompose pas le chlorure de platine à la température ordinaire; lorsqu'on verse de l'acide sulfurique concentré dans une dissolution, elle-même concentrée, de chlorure, on obtient un précipité jaune, qui se dissout quand on le lave avec de l'eau pure.

Le chlorure de platine se combine aisément avec presque tous les chlorures solubles; les chlorures doubles se rapportent à la formule $PtCl^2+RCl$; plusieurs d'entre eux sont solubles et cristallisables; les cristaux contiennent en général de l'eau de cristallisation. Les chlorures doubles les plus importants au point de vue des analyses sont ceux formés par le chlorure de potassium et par le chlorhydrate d'ammoniaque.

Le chlorure double de platine et de potassium, $PtCl^2+KCl$, est pulvérulent ou en petits grains cristallins; il est d'un beau jaune orangé. Il est peu soluble dans l'eau froide, car il faut 144 parties d'eau pour dissoudre 1 partie du chlorure double; il est un peu plus soluble dans l'eau bouillante et dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Il est presque insoluble dans l'alcool, alors même que la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique libre; son insolubilité est beaucoup moins nette lorsque la liqueur alcoolique contient divers acides, notamment de l'acide azotique, de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique.

Lorsqu'on cherche à précipiter le potassium ou le platine à l'état de chlorure double, en présence de l'alcool, il est essentiel d'opérer sur une liqueur concentrée, seulement acidulée par l'acide chlorhydrique, et ne contenant aucun autre acide.

Le chlorure double est entièrement décomposé au rouge; le produit fixe de la calcination est un mélange de platine métal-

Digitized by Google

lique et de chlorure de potassium; en le traitant par l'eau, on dissout le chlorure alcalin; on obtient comme seul résidu le platine en éponge. Il y a toujours perte très-notable du chlorure de potassium pendant la calcination.

Le chlorure double contient 40,38 pour 100 de platine métallique.

Le chlorure double de platine et d'ammonium, $PtCl^2 + AzH^4Cl$, est pulvérulent ou en très-petits cristaux; il est d'un jaune orangé, très-peu soluble dans l'eau froide et presque insoluble dans l'alcool. Il est décomposé par l'eau bouillante; avec production de chlorure d'azote. Son insolubilité dans l'alcool est encore assez nette en présence d'un peu d'acide chlorhydrique libre; mais elle perd toute netteté en présence des autres acides.

L'ammoniaque décompose le chlorure double et donne naissance à un composé pulvérulent, d'un jaune clair.

Le chlorure double est facilement décomposé par la chaleur: chauffé au rouge, il laisse comme résidu fixe 44,21 pour 100 de platine métallique.

Le bichlorure de platine contient :

Platine	58,12
Chlore	41,88
	100,00

Platine et iode.

On connaît deux combinaisons du platine avec l'iode : leurs compositions sont représentées par les formules $PtIo$, $PtIo^2$.

Le protoiodure est pulvérulent, noir, assez facilement décomposable par la chaleur, insoluble dans l'eau et même dans les acides étendus.

Le biiodure est d'un brun foncé; la chaleur le décompose plus facilement encore que le protoiodure : il perd déjà de l'iode à 150 degrés.

Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool. Il se dissout aisément dans l'acide iodhydrique; la dissolution est d'un rouge foncé; elle donne, par évaporation lente, des cristaux aciculaires, d'un brun presque noir, d'iodhydrate d'iodure de platine. Chauffés progressivement jusqu'à 250 degrés, ces cristaux abandonnent de l'acide iodhydrique et ensuite de l'iode; ils laissent comme résidu fixe du platine métallique.

Les deux iodures se combinent avec les iodures alcalins et pro-

Digitized by Google

bablement avec la plupart des iodures alcalins terreux et métalliques. Les iodures doubles de potassium et d'ammonium, $PtIo^2+KIo$, $PtIo^2+AzH^4Io$, sont un peu solubles dans l'eau, et presque insolubles dans l'alcool.

On n'a préparé qu'un seul cyanure de platine, $PtCy$; le cyanure correspondant au bichlorure n'a pas encore été isolé. Platine et cyanogène.

Le cyanure simple est pulvérulent, d'un jaune un peu verdâtre. Chauffé au contact de l'air, il brûle et laisse, comme résidu, le platine métallique.

Il est insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis. Il forme avec plusieurs cyanures alcalins et métalliques des composés assez bien définis, dont les propriétés sont analogues à celles des prussiates.

On admet l'existence d'un sesquicyanure et d'un bicyanure de platine, qui, en se combinant avec les cyanures alcalins et avec divers cyanures métalliques, donnent des composés qui ne peuvent pas être considérés comme des cyanures doubles, et qui se rapprochent beaucoup des prussiates. Nous ne rappellerons pas les propriétés de ces composés, parce qu'elles offrent peu d'intérêt pour les analyses.

Le platine a de l'affinité pour un grand nombre de métaux. Alliages.

On a pu former plusieurs alliages du platine avec le fer, en opérant à une température très-élevée ; ils sont durs, susceptibles de prendre un très-beau poli ; leur couleur est analogue à celle du platine, mais un peu plus foncée.

Les alliages formés par le platine avec le nickel et avec le cobalt sont plus facilement fusibles, et peuvent être produits à la température des essais de fer ; ils sont d'un jaune pâle et susceptibles de prendre un beau poli.

La combinaison du cuivre avec le platine se fait avec plus de facilité que celles du nickel, du cobalt et du fer.

Les alliages sont très-durs, mais ils peuvent être travaillés aisément au marteau lorsque les proportions des métaux sont convenables. On emploie quelques-uns de ces alliages pour la confection des miroirs des télescopes, parce qu'ils peuvent recevoir un très-beau poli.

La couleur des alliages de cuivre et de platine est très-variable ; ceux qui contiennent de 4 à 5 pour 100 de platine sont d'un

Digitized by Google

rose pâle; ceux qui renferment de 12 à 15 pour 100 de platine ont la couleur de l'or.

Par coupellation avec du plomb on ne parvient pas à enlever la totalité du cuivre au platine; il faut ajouter une assez forte proportion d'argent et employer un poids considérable de plomb, pour obtenir à la coupelle un alliage de platine et d'argent exempt de cuivre.

Les alliages de platine et d'antimoine sont assez fusibles et très-cassants : il suffit d'une très-faible proportion d'antimoine pour enlever au platine sa ductilité et sa malléabilité. En chauffant ces alliages au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, on volatilise aisément la totalité de l'antimoine, principalement lorsque la flamme est un peu oxydante.

L'étain et le zinc rendent également le platine très-cassant; les alliages de platine et de zinc, chauffés à la température des essais de fer, perdent la totalité du zinc.

Le mercure ne se combine facilement qu'avec le platine très-divisé; on peut tenir pendant longtemps du mercure dans un vase de platine sans qu'il se forme d'amalgame. Les composés solides formés par l'action du mercure sur la mousse du platine sont blancs comme l'argent, et se dissolvent aisément dans le mercure en excès. Soumis à l'action de la chaleur, ils perdent facilement la totalité du mercure, en laissant le platine pulvérulent.

Les alliages de platine et de plomb sont fusibles, cassants; leur texture est lamellaire ou cristalline; ils passent mal à la coupelle sans addition d'une forte proportion de plomb; le platine reste sur la coupelle sous forme de chou-fleur, et retient du plomb; il faut coupeller ces alliages sur des coupelles en chaux, au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

Les alliages de platine et d'argent sont peu ductiles; ils sont assez fusibles lorsque la proportion de l'argent est un peu forte; lorsqu'on cherche à purifier le platine impur par coupellation en opérant sous le moufle, on ajoute au platine de 3 à 4 parties d'argent, et une proportion de plomb très-grande, variable avec la nature des métaux dont il faut purifier le platine. Le bouton obtenu reste parfaitement fondu au moment de l'éclair, à la température à laquelle on termine ordinairement la coupellation de l'or; il ne contient plus que le platine et l'argent.

Digitized by Google

Lorsqu'on traite les alliages de platine avec les métaux étudiés jusqu'au présent chapitre, à l'exception de l'or, par les acides qui peuvent attaquer ces métaux et qui sont sans action sur le platine, on arrive difficilement à attaquer complétement les métaux, à moins que le platine ne soit en proportion assez faible. Dans ce cas, les acides dissolvent presque toujours une quantité appréciable de platine. L'acide sulfurique est de tous les acides celui dont l'action dissolvante est la plus faible; on peut séparer presque nettement l'argent du platine en employant l'acide sulfurique concentré, et en faisant agir l'acide sur un alliage contenant au moins 3 parties d'argent pour 1 partie de platine.

L'acide azotique dissout au contraire une proportion notable, quelquefois même la totalité du platine; l'action de cet acide dépend de la nature des métaux contenus dans les alliages. L'argent est celui de tous les métaux qui facilite le plus l'action dissolvante de l'acide azotique sur le platine; cette propriété est utilisée pour la séparation de l'or et du platine. L'or rend lui-même fort appréciable l'action de l'acide azotique sur le platine; ainsi, quand on traite par cet acide du platine contenant quelques millièmes d'or, le platine est notablement attaqué.

L'acide chlorhydrique agit sur certains alliages beaucoup moins que l'acide azotique, mais un peu plus que l'acide sulfurique.

§ 1. — Combinaisons du platine avec l'oxygène.

Les deux oxydes du platine peuvent se combiner avec les acides et avec les alcalis; en raison de ces propriétés il est très-difficile de les obtenir suffisamment purs. Les sels de protoxyde et de bioxyde forment des sels doubles avec les sels alcalins, alcalins terreux, et avec divers sels métalliques.

Nous exposerons brièvement les principaux caractères du protoxyde, du bioxyde, et de leurs combinaisons salines; nous ne parlerons pas du sesquioxyde, ou oxyde intermédiaire, dont l'existence est admise par plusieurs chimistes.

PROTOXYDE DE PLATINE. PtO.

On obtient le protoxyde hydraté en décomposant le protochlorure par la potasse caustique, employée à froid, en grand excès,

Digitized by Google

et en dissolution un peu étendue. La décomposition du protochlorure n'est à peu près complète qu'au bout d'un temps assez long; le protoxyde hydraté se dissout en partie dans la liqueur, en la colorant en vert très-foncé; la majeure partie de l'oxyde reste indissoute. Lavé longtemps par décantations, l'oxyde retient encore un peu de chlore et une petite quantité d'alcali.

L'oxyde ainsi obtenu est d'abord très-volumineux et gélatineux; il devient de moins en moins gélatineux à mesure que les lavages sont plus prolongés; desséché sous la cloche de la machine pneumatique, il est pulvérulent et noir. Il perd son eau d'hydratation un peu au-dessus de 100 degrés; il se décompose au rouge sombre.

L'oxyde anhydre ne se dissout pas dans les acides, dans les dissolutions alcalines, dans les dissolutions des carbonates alcalins. L'oxyde hydraté et desséché ne se dissout pas facilement dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique; il est décomposé par l'acide chlorhydrique concentré, avec formation de bichlorure, et séparation d'une partie du platine à l'état métallique. Il est à peu près insoluble dans les dissolutions des alcalis caustiques et des carbonates alcalins. Il ne se dissout bien que dans l'acide sulfureux; la liqueur est d'un bleu verdâtre.

L'oxyde récemment précipité, gélatineux, est soluble dans presque tous les acides, dans les alcalis et dans les carbonates alcalins; les dissolutions sont d'un brun verdâtre très-foncé.

Le protoxyde de platine contient :

Platine	92,49
Oxygène	7,51
	100,00

SELS DE PROTOXYDE DE PLATINE.

Les sels simples de protoxyde de platine sont peu stables ils se décomposent lentement à la température de 100 degrés, en laissant déposer du platine métallique, et en donnant des sels de bioxyde; la présence d'un acide libre favorise la décomposition. Les sels desséchés ou en dissolution sont d'un brun verdâtre.

Les sels doubles sont plus stables que les sels simples; leurs dissolutions sont moins fortement colorées. Les sulfites doubles sont blancs, et leurs dissolutions sont incolores.

Digitized by Google

Nous citerons comme exemple les principaux caractères de la dissolution chlorhydrique de protochlorure de platine.

La potasse et la soude ne produisent pas de précipité, alors même que les alcalis sont employés en grand excès. Lorsque les proportions d'acide libre et d'alcalis sont convenables, la liqueur, assez fortement colorée, contient tout le platine à l'état de chlorure double de platine et de potassium, ou bien de platine et de sodium.

Les carbonates alcalins produisent des précipités bruns, un peu solubles dans un excès de réactifs ; les liqueurs sont colorées en brun rouge très-foncé.

L'ammoniaque, employée en grand excès et à une température voisine de 100 degrés, donne un précipité vert, cristallin. La précipitation du platine est complète ; la liqueur ammoniacale est tout à fait incolore.

Le carbonate d'ammoniaque, le phosphate de soude, l'acide oxalique, les prussiates, le sulfate de protoxyde de fer, ne produisent pas de précipités.

Le protochlorure d'étain colore la liqueur en brun rouge sans produire de précipité.

L'iodure de potassium donne d'abord à la liqueur chlorhydrique une coloration d'un brun rouge très-intense ; il se forme ensuite un précipité noir d'iodure de platine, et la liqueur devient tout à fait incolore ; le platine est entièrement précipité.

L'hydrogène sulfuré précipite le platine à l'état de sulfure, mais il est difficile d'obtenir une précipitation très-nette. Lorsque la liqueur proposée est fortement acide, l'hydrogène sulfuré produit seulement une coloration brune ; il faut ajouter progressivement une très-grande quantité d'eau, à mesure que le réactif est en plus grand excès, pour faire passer tout le platine à l'état de sulfure noir.

L'action du sulfhydrate ne peut pas servir aussi nettement à la précipitation totale du platine. Il faut d'abord saturer l'acide libre par un alcali, et verser peu à peu le sulfhydrate, tant que ce réactif produit un précipité. Un excès de sulfhydrate redissout partiellement le sulfure de platine ; la liqueur est colorée en brun rouge.

En décomposant le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique

Digitized by Google

très-faible, on arrive à précipiter la totalité du platine à l'état de sulfure. Mais, dans tous les cas, le sulfure ne peut pas être complétement lavé.

Matières organiques. — Diverses matières organiques, notamment celles qui ne sont pas volatiles, empêchent la précipitation du platine par les carbonates alcalins; mais elles ne s'opposent pas aux actions de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré.

BIOXYDE DE PLATINE, PtO^2.

On ne peut préparer l'oxyde de platine hydraté qu'en décomposant un sel de platine par la potasse : cette réaction ne donne que de l'oxyde assez impur, en raison de la grande affinité de cet oxyde pour les alcalis.

L'hydrate ainsi préparé, lavé longtemps par décantations, retient encore une proportion très-notable de potasse. Il est d'un brun rougeâtre, volumineux et gélatineux, analogue au peroxyde de fer hydraté pour son aspect et pour sa couleur.

Il se contracte beaucoup et devient presque noir par dessiccation prolongée. En le chauffant avec ménagement, on parvient à lui enlever l'eau, et à obtenir l'oxyde anhydre, noir et pulvérulent.

Chauffé au rouge sombre, l'oxyde perd entièrement son oxygène. L'oxyde anhydre se dissout difficilement dans les acides; l'oxyde hydraté est au contraire rapidement soluble dans l'acide azotique, dans l'acide sulfurique, dans l'acide chlorhydrique, etc. Les dissolutions étendues sont colorées en jaune; les dissolutions concentrées sont d'un brun jaunâtre.

L'oxyde de platine se combine aisément, par voie humide ou par voie sèche, avec les alcalis, avec les terres alcalines, et avec un assez grand nombre d'oxydes métalliques. Ces composés sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau ; ils se dissolvent facilement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique.

On admet que l'oxyde de platine se rapporte à la formule PtO^2 ; il contient :

Platine	86,04
Oxygène	13,96
	100,00

Digitized by Google

SELS FORMÉS PAR LE BIOXYDE DE PLATINE.

L'oxyde de platine forme des sels simples et des sels doubles assez bien caractérisés, presque tous solubles dans l'eau.

Les sels simples sont tous décomposés par la chaleur, et donnent du platine métallique à l'état de mousse ou d'éponge, suivant le mode de calcination et la nature de l'acide.

Les sels doubles sont également décomposés par la chaleur, mais le résidu fixe de la calcination ne contient pas toujours le platine à l'état métallique : ainsi, par exemple, lorsqu'on chauffe progressivement au rouge l'azotate double d'oxyde de platine et de potasse, on obtient un composé d'oxyde de platine et d'alcali. Le sulfate double donne au contraire du platine métallique et du sulfate de potasse.

Nous indiquerons les principaux caractères des sels de platine, en prenant pour exemple la dissolution du chlorure, et nous signalerons les différences que présentent les dissolutions d'azotate et de sulfate de platine.

La potasse en dissolution concentrée, employée sans excès, produit un précipité jaune de chlorure double ; la liqueur reste un peu colorée en jaune ; elle laisse déposer de nouveau un précipité jaune et cristallin par addition d'alcool.

Lorsqu'on opère avec des liqueurs étendues, ces précipités ne se forment pas immédiatement, et la précipitation du platine n'est pas complète, même après plusieurs jours et en présence d'un volume très-grand d'alcool.

Le chlorure double est un peu soluble dans l'acide chlorhydrique ; il se dissout en totalité dans une dissolution un peu concentrée de potasse ; il est de nouveau précipité lorsqu'on sature l'alcali libre par l'acide chlorhydrique.

La soude ne se comporte pas comme la potasse ; elle ne produit aucun précipité lorsque l'acide chlorhydrique libre est en proportion suffisante pour la formation du chlorure double de platine et de sodium.

Les dissolutions d'azotate et de sulfate de platine, traitées par les alcalis, laissent déposer des précipités d'un brun jaunâtre, insolubles ou très-peu solubles dans un excès de réactifs, se dissolvant au contraire dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique. Lorsqu'on a fait agir la soude, le précipité se dissout aisé-

Digitized by Google

ment dans l'acide chlorhydrique ; il n'en est pas de même du précipité produit par la potasse : il est transformé par l'acide chlorhydrique en chlorure double de platine et de potassium.

L'ammoniaque se comporte à très-peu près comme la potasse : elle produit un précipité jaune de chlorure double dans la dissolution chlorhydrique de chlorure de platine, et un précipité brun dans les dissolutions d'azotate et de sulfate de platine.

Les actions des carbonates alcalins et du carbonate d'ammoniaque sont analogues à celles des alcalis et de l'ammoniaque.

Le phosphate de soude et l'acide oxalique ne produisent pas de précipités.

L'acide oxalique, employé en grand excès, agissant à une température voisine de 100 degrés, ne produit pas la précipitation du platine à l'état métallique. L'acide formique et le formiate de soude agissent au contraire avec assez de rapidité sur le chlorure de platine, à la température de 100 degrés ; tout le platine peut être précipité à l'état métallique.

Les prussiates ne précipitent que partiellement le platine.

Le sulfate de protoxyde de fer, en dissolution concentrée, agissant sur la liqueur chlorhydrique faiblement acide, ne produit aucun précipité à la température ordinaire ; il ne précipite que très-incomplétement le platine à l'état métallique à la température de 100 degrés.

L'action du sulfate de fer sur les dissolutions d'azotate et de sulfate de platine n'est un peu énergique qu'à 100 degrés ; lorsque le réductif est en excès suffisant, le platine est lentement mais entièrement précipité sous forme d'une poudre grise qui adhère fortement aux parois du vase.

Le protochlorure d'étain donne une couleur brune très-foncée, sans produire de précipité.

L'iodure de potassium donne à la liqueur une coloration très-foncée, d'un brun rouge, et produit au bout d'un certain temps un précipité brun ; la précipitation du platine n'est pas complète. Il ne se produit pas de précipité lorsque les liqueurs sont très-étendues.

L'hydrogène sulfuré colore en brun la dissolution chlorhydrique un peu concentrée ; il se forme lentement un précipité d'un brun foncé, par addition d'eau. La précipitation du platine est totale lorsque, l'hydrogène sulfuré étant en grand excès, la li-

Digitized by Google

queur est très-étendue et faiblement acidulée. Le précipité paraît presque noir lorsqu'il est bien rassemblé ; il est tout à fait noir après dessiccation.

Le sulfhydrate produit un précipité brun de sulfure de platine, entièrement soluble dans un très-grand excès de réactif : la dissolution est colorée en brun très-foncé. Lorsqu'on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, en évitant tout excès d'acide, on précipite entièrement le sulfure de platine mélangé de soufre libre.

Le fer, le zinc et plusieurs autres métaux précipitent le platine à l'état métallique et sous forme d'une poudre presque noire ; la précipitation a lieu plus rapidement lorsqu'on fait agir ces métaux sur une dissolution faiblement acide de sulfate de platine, que dans le cas où l'on opère sur une liqueur chlorhydrique.

Matières organiques. — La présence des substances organiques n'empêche pas en général la formation du précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium, ou du chlorure de platine et d'ammonium ; on ne doit pas cependant chercher à précipiter le platine à l'état de chlorure double dans une liqueur qui renferme de l'acide tartrique, de l'acide citrique, de l'acide oxalique, etc. ; la précipitation n'est presque jamais complète.

Les actions de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate d'ammoniaque ne paraissent pas être influencées par les matières organiques ; le dépôt du précipité de sulfure de platine est seulement beaucoup plus lent.

Chalumeau. — Le platine et ses composés ne donnent aucune coloration à la flamme du chalumeau ; tous les composés sont réduits aux deux flammes ; le platine métallique obtenu reste pulvérulent, même après une très-longue insufflation.

§ 2. — Dosage du platine.

La détermination exacte du platine présente presque toujours de grandes difficultés, principalement lorsqu'on fait l'analyse des minerais qui renferment du palladium, de l'iridium, etc. Nous indiquerons, dans les chapitres suivants, les procédés de séparation de ces divers métaux ; nous ne considérerons mainte-

Digitized by Google

nant que le dosage du platine contenu dans une liqueur chlorhydrique, et l'analyse des alliages formés par le platine avec l'or et avec l'argent.

Liqueur chlorhydrique. — Le platine peut être précipité à l'état métallique par le mercure, par l'azotate d'oxydule de mercure, par l'acide formique ou par le formiate de soude ; on peut utiliser pour la précipitation l'insolubilité, dans l'alcool, des chlorures doubles de platine et de potassium, de platine et d'ammonium.

Mercure. — La dissolution chlorhydrique de chlorure de platine doit être peu acide et assez concentrée ; on la fait chauffer de 40 à 50 degrés avec quelques grammes de mercure ; le platine est lentement précipité, il se forme du protochlorure de mercure. La décoloration de la liqueur exige un jour entier et souvent même un temps plus long.

On admet que tout le platine est précipité lorsque la liqueur est devenue tout à fait incolore ; on lave alors par décantations l'amalgame de platine et le protochlorure de mercure ; on les fait passer dans une capsule de porcelaine, et on chauffe lentement au rouge. On achève la calcination au rouge vif et dans une capsule de platine. On pèse le platine métallique.

Ce procédé de dosage ne donne pas un résultat très-exact : on réussit assez bien la précipitation du platine, mais il est presque impossible de ne pas perdre une petite quantité du métal pendant la calcination.

Azotate d'oxydule de mercure. — L'azotate d'oxydule de mercure agit à peu près comme le mercure métallique : il précipite lentement le platine très-divisé ; il se dépose en même temps du protochlorure de mercure. Le réactif doit être employé en dissolution concentrée, en assez grand excès, et à la température de 50 à 60 degrés ; il faut prolonger l'action pendant au moins deux jours pour que le platine soit entièrement précipité.

Lorsque ce résultat est obtenu, on lave par décantations le mélange de platine et de protochlorure de mercure ; on le fait passer dans une capsule de platine ; on fait chauffer lentement au rouge vif, et on pèse le platine après refroidissement.

Le métal étant extrêmement divisé, il est très-difficile d'éviter quelques pertes dans les décantations et surtout dans la calcination.

Digitized by Google

Acide formique ou formiate de soude. — L'emploi de ces réductifs organiques présente de très-grandes difficultés ; on les fait agir en grand excès sur la dissolution chlorhydrique un peu concentrée de chlorure de platine, à la température de 60 à 70 degrés, jusqu'à ce que la liqueur soit entièrement décolorée.

Le platine est bien complétement amené à l'état métallique ; mais il est très-divisé, il adhère partiellement aux parois du vase : on est fort embarrassé pour le détacher en totalité, et pour le laver par décantations, sans en perdre une portion appréciable.

On en perd encore une petite quantité lorsque, les lavages étant terminés, on fait passer le platine dans une capsule ; la calcination expose encore à une perte sensible, alors même que la température est élevée avec les plus grandes précautions.

Le poids du platine calciné est toujours un peu trop faible lorsqu'on a employé l'acide formique. Le poids obtenu est tantôt trop faible, tantôt trop fort quand on s'est servi du formiate de soude ; il est, en effet, presque impossible d'enlever au platine, par des lavages prolongés, la totalité du chlorure alcalin dont il est imprégné : le chorure n'est pas entièrement volatilisé pendant la calcination.

Nous insistons peu sur ces procédés qui sont très-rarement appliqués. On préfère employer pour la précipitation du platine le sel ammoniac ou le chorure de potassium et l'alcool ; le platine est pesé à l'état de chlorure double ou à l'état métallique.

Sel ammoniac. — On concentre la dissolution chlorhydrique faiblement acide du chlorure de platine ; on y ajoute une dissolution, elle-même très-concentrée, de chlorhydrate d'ammoniaque, en quantité suffisante pour que le platine puisse passer en totalité à l'état de chorure double. Un excès de sel ammoniac est inutile et même nuisible, en ce qu'il augmente les difficultés du lavage. On verse ensuite de l'alcool en proportion telle, que la la liqueur contienne au moins la moitié de son volume d'alcool.

On laisse en repos pendant vingt-quatre heures. Après ce temps, le platine doit être entièrement précipité à l'état de chlorure double. On décante la liqueur, on y ajoute un peu de sel ammoniac et de l'alcool rectifié ; on la conserve, afin de vérifier, par l'absence de tout précipité coloré en jaune orangé, qu'on a réussi à faire passer tout le platine à l'état de chlorure double, et à rendre ce composé insoluble.

Digitized by Google

Dans le cas où la liqueur décantée laisse déposer un peu de chlorure double, il faut réunir le précipité au premier, et laver avec de l'alcool le composé insoluble. Les lavages ne peuvent pas être prolongés, parce que le chlorure double n'est pas nettement insoluble ; on en perd une portion appréciable lorsqu'on cherche à dissoudre la totalité du sel ammoniac dont le chlorure double est imprégné.

On reçoit le précipité sur un filtre pesé ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau ; l'augmentation du poids du filtre ne donne pas exactement le poids du chlorure double, car ce chlorure retient toujours une quantité appréciable de sel ammoniac. En calculant la proportion du platine d'après le poids du précipité desséché à 100 degrés et d'après la composition du chlorure double (44,21 pour 100 de platine), on n'obtient pas une détermination exacte, et le nombre obtenu est ordinairement trop fort.

Il faut peser le platine à l'état métallique, en décomposant le chlorure double par calcination. On sépare autant que possible le précipité du filtre ; on brûle le papier dans une capsule de platine ; on réunit aux cendres le précipité séparé du filtre ; on chauffe très-progressivement au rouge ; on maintient la capsule à ce degré de chaleur pendant quinze à vingt minutes. Il ne reste plus alors dans la capsule que du platine métallique : on le pèse après refroidissement.

Il est très-difficile de conduire convenablement la calcination : il faut, en effet, réussir à volatiliser le sel ammoniac non combiné, et à décomposer le chlorure double, avec une lenteur telle, qu'aucune partie du platine ne puisse être entraînée.

On perd souvent un peu de platine, et le poids obtenu pour le métal est un peu trop faible. On peut cependant obtenir un nombre trop fort, mais seulement dans le cas où l'on néglige la précaution, que nous avons recommandée, de faire chauffer longtemps au rouge à la fin de la calcination. Si le degré de chaleur n'est pas assez élévé, la décomposition du chlorure double n'est pas complète.

Ce procédé de dosage est d'une application délicate et ne peut pas donner des résultats très-rigoureux. On est exposé à perdre un peu de platine dans la précipitation ; on en perd presque toujours une certaine quantité pendant les lavages et pendant la

Digitized by Google

calcination : toutes les causes d'erreur sont de même sens lorsque les opérations sont bien conduites.

La pesée du chlorure double desséché à 100 degrés donne quelquefois un résultat plus exact que celui qui est obtenu par la pesée du platine métallique ; mais l'exactitude plus grande résulte de la présence d'un peu de sel ammoniac qui compense la perte de platine faite dans la précipitation et dans les lavages. On n'est jamais certain d'arriver à cette compensation rigoureuse, et on doit, par conséquent, considérer comme *incertain* le nombre qui est obtenu par la pesée du chlorure double.

Chlorure de potassium. — On conduit les opérations à peu près comme nous venons de l'exposer pour l'emploi du sel ammoniac. La dissolution chlorhydrique de chlorure de platine doit être très-concentrée ; on y ajoute du chlorure de potassium en dissolution également concentrée, en quantité suffisante pour que tout le platine puisse passer à l'état de chlorure double : on évite d'employer un excès de chlorure alcalin.

On verse de l'alcool à 40 degrés en proportion assez grande pour que la liqueur contienne au moins 60 pour 100 de son volume d'alcool. On laisse en repos pendant vingt-quatre heures ; on lave le précipité par décantations avec un mélange en parties égales d'eau et d'alcool à 40 degrés.

On fait sur la première liqueur décantée les vérifications dont nous avons parlé précédemment ; on y ajoute un peu de chlorure de potassium et de l'alcool, et on s'assure qu'après vingt-quatre heures il ne s'est pas produit de précipité coloré ; s'il se forme un peu de chlorure double, on le réunit au premier précipité.

Le chlorure double est accompagné de chlorure alcalin, et il est à peu près impossible de dissoudre la totalité du chlorure de potassium, car ce composé est très-peu soluble dans l'alcool.

Le précipité contient donc, même après des lavages prolongés, du chlorure double et du chlorure de potassium ; on ne doit pas peser ce précipité desséché à 100 degrés : le poids obtenu ne donnerait pour le platine qu'une approximation trop incertaine ; il est nécessaire de peser le platine métallique.

On reçoit le précipité sur un filtre ; on fait sécher à 100 degrés, on sépare le précipité du papier ; après avoir brûlé ce dernier dans une capsule de platine, on réunit le chlorure double aux

Digitized by Google

cendres du filtre ; on fait chauffer très-progressivement jusqu'au rouge ; on termine la calcination au rouge vif ; il est même nécessaire de tenir la capsule exposée à ce degré de chaleur pendant quinze à vingt minutes, pour achever la décomposition du chlorure double.

On laisse refroidir, et on traite par l'eau, afin de dissoudre le chlorure de potassium ; on lave par décantations le platine métallique, on le fait passer sur un filtre ; on achève le lavage à l'eau bouillante.

Le platine, très-divisé, retient avec force un peu de chlorure alcalin ; on ne réussit à dissoudre ce composé que par des lavages très-prolongés.

Lorsque le platine est bien lavé, on le fait sécher à 100 degrés ; on place le filtre dans une capsule de platine, sans séparer du papier le platine pulvérulent. On fait chauffer lentement au rouge, d'abord en couvrant la capsule avec une feuille de platine, ensuite en laissant l'air arriver sur le filtre carbonisé.

En opérant ainsi, c'est-à-dire en produisant lentement la décomposition du papier qui entoure le platine très-divisé, et en brûlant ensuite le charbon, le métal n'est pas notablement entraîné hors de la capsule.

On pèse le platine après refroidissement.

En employant le chlorure de potassium, au lieu du sel ammoniac, pour la précipitation, on parvient à doser le platine avec un peu plus d'exactitude. Cela tient à deux causes : d'abord le chlorure double de platine et de potassium est un peu plus nettement insoluble dans l'alcool, le platine est plus complétement précipité ; ensuite, le platine produit par la calcination du chlorure double est moins divisé, il est moins facilement entraîné par les gaz et les vapeurs pendant la calcination.

Les causes principales de perte sont certainement moins fortes. Cependant, les opérations étant plus longues, et les difficultés du lavage beaucoup plus grandes, on emploie généralement le sel ammoniac de préférence au chlorure de potassium.

En pesant le platine métallique précipité de la dissolution chlorhydrique par le sel ammoniac et par l'alcool, on obtient un nombre un peu trop faible ; mais, du moins, on sait dans quel sens est l'erreur commise. Au contraire, lorsqu'on se sert du chlorure de potassium, on doit toujours craindre de laisser un

Digitized by Google

peu de chlorure alcalin avec le platine métallique, et d'obtenir un nombre trop fort.

Observations. — Les divers procédés que nous venons d'exposer ne peuvent pas être appliqués lorsque la liqueur proposée contient de l'acide azotique. En présence de cet acide oxydant, on ne réussit pas à précipiter complétement le platine à l'état métallique par l'acide formique et par le formiate de soude; on arrive beaucoup plus difficilement avec le mercure et avec l'azotate d'oxydule de mercure. Les chlorures doubles ne sont pas insolubles dans l'alcool lorsque la liqueur contient une proportion même très-faible d'acide azotique.

Quand le platine a été dissous dans l'eau régale, il est indispensable de décomposer complétement l'acide azotique par évaporation à sec. On traite le résidu par l'acide chlorhydrique concentré : s'il ne se produit pas de vapeurs rutilantes, on peut être certain que l'acide azotique a été entièrement expulsé; on procède alors à la précipitation et au dosage du platine par l'un des procédés indiqués.

Platine et argent. — La séparation du platine et de l'argent doit être faite par des procédés différents, suivant que l'un ou l'autre des deux métaux domine dans les alliages. Considérons seulement trois cas particuliers :

1° Un alliage contenant très-peu de platine;

2° Un alliage renfermant une faible proportion d'argent;

3° Un alliage à peu près en parties égales des deux métaux.

1° *Alliage contenant peu de platine.* — On dissout l'alliage par l'acide azotique; on étend de beaucoup d'eau; on précipite l'argent à l'état de chlorure par l'acide chlorhydrique très-étendu. On lave et on pèse le chlorure d'argent avec les précautions que nous avons exposées dans le chapitre XXI; on calcule l'argent d'après le poids du chlorure ; on évalue le platine par différence.

Ce procédé donne des résultats assez exacts lorsque l'alliage renferme plusieurs centièmes de platine; la pesée du chlorure d'argent peut être faite plus rigoureusement que celle du platine métallique.

L'évaluation par différence donne, au contraire, un résultat incertain pour le platine lorsqu'il s'agit de constater dans l'argent la présence de quelques millièmes de platine. Dans ce cas,

Digitized by Google

il faut évaporer à siccité la liqueur azotique, de laquelle on a séparé le chlorure d'argent. On termine l'évaporation dans une capsule de platine préalablement tarée ou pesée avec exactitude; on calcine au rouge vif le résidu de l'évaporation; on pèse la capsule après refroidissement; l'augmentation de poids donne assez exactement le platine contenu dans l'alliage.

2° *Alliage contenant peu d'argent.* — On lamine l'alliage et on l'attaque par l'eau régale un peu concentrée; on étend de beaucoup d'eau; on laisse le chlorure d'argent se déposer; on pèse ce chlorure avec les précautions précédemment indiquées; on calcule la proportion de l'argent d'après le poids du chlorure; le platine est évalué par différence.

Il serait assez difficile d'effectuer le dosage du platine et d'obtenir une approximation aussi grande que celle à laquelle on arrive en évaluant le métal par différence.

On est cependant obligé de faire ce dosage lorsqu'on n'est pas assuré que l'alliage proposé ne renferme pas d'autres métaux que l'argent et le platine.

Pour doser le platine, on évapore à sec la liqueur régale, en ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour que l'acide azotique soit entièrement décomposé. On traite le résidu par un peu d'acide chlorhydrique; on ajoute du sel ammoniac et de l'alcool; on calcine le chlorure double de platine et d'ammonium, et on pèse le platine à l'état métallique.

Lorsqu'il y a peu de différence entre les deux nombres obtenus pour le platine, on doit admettre celui qui est donné par l'évaluation par différence. Dans le cas contraire, on est averti par l'écart des deux nombres que l'alliage renferme probablement d'autres métaux : il faut chercher à les reconnaître et recommencer l'analyse, en suivant la marche la plus convenable pour la séparation et pour le dosage des divers métaux.

3° *Alliage renfermant des proportions peu différentes de platine et d'argent.* — On ne parvient à attaquer complétement un pareil alliage ni par l'acide azotique, ni par l'eau régale : on est obligé d'employer l'acide sulfurique.

On lamine l'alliage en un ruban très-mince; on le fait chauffer à 100 degrés dans l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que, l'alliage étant désagrégé, l'acide ne paraisse plus exercer d'action. On laisse refroidir; on verse le liquide dans un volume

Digitized by Google

d'eau assez grand pour qu'il n'y ait pas dégagement de chaleur trop considérable au contact de l'eau et de l'acide concentré. On lave longtemps le platine, qui reste seul insoluble, avec de l'eau bouillante ; on pèse le platine métallique après calcination au rouge.

Ce dosage n'est pas très-exact : d'un côté, l'acide sulfurique dissout un peu de platine, on perd une portion plus ou moins notable du métal pendant les lavages et pendant la calcination ; d'un autre côté, on n'est jamais certain de dissoudre la totalité de l'argent.

Il est donc nécessaire de vérifier l'absence de l'argent dans le platine calciné, et de doser l'argent dissous par l'acide sulfurique.

On dissout le platine dans l'eau régale concentrée, on étend de beaucoup d'eau, et on laisse en repos pendant plusieurs heures ; s'il se produit un précipité appréciable, on le lave par décantations, et on le conserve pour le réunir ultérieurement au chlorure d'argent qui sera obtenu dans le traitement de la liqueur sulfurique.

On précipite l'argent dissous dans l'acide sulfurique, en ajoutant progressivement de l'acide chlorhydrique étendu, tant qu'il se forme un trouble appréciable ; on lave le chlorure d'argent par décantations : les lavages doivent être très-prolongés, car il est essentiel d'enlever au chlorure d'argent l'acide sulfurique dont il est imprégné.

Après avoir pesé le chlorure, on calcule la proportion de l'argent et on évalue le platine par différence. On obtient ainsi pour le platine une détermination un peu plus exacte que celle donnée par la pesée directe.

Dans ce cas encore, lorsque les deux nombres présentent un écart un peu fort, on est averti de la présence probable d'autres métaux dans l'alliage, et de la nécessité d'en faire une analyse plus complète.

Platine et or. — Il est très-difficile d'effectuer la séparation à peu près nette de l'or et du platine lorsqu'on opère sur un alliage qui ne renferme pas d'argent ; on réussit, au contraire, assez facilement cette séparation en introduisant dans l'alliage une proportion d'argent assez forte pour rendre le platine entièrement soluble dans l'acide azotique.

Digitized by Google

On passe l'alliage à la coupelle avec 4 parties d'argent et 5 parties de plomb. On pèse le bouton métallique [1] afin de constater le poids exact de l'alliage des trois métaux, platine, or et argent, sur lequel les opérations vont être faites.

On lamine le bouton, et on le fait chauffer pendant plusieurs heures, d'abord dans de l'acide azotique un peu étendu, ensuite dans de l'acide azotique concentré. L'acide dissout le platine et l'argent, il laisse insoluble l'or très-divisé. On lave l'or par décantations, et on le pèse après calcination.

On vérifie la pureté de l'or en le dissolvant dans l'eau régale, et en étendant de beaucoup d'eau; lorsqu'il ne se produit pas de trouble appréciable, on est certain que l'argent a été dissous en totalité par l'acide azotique, et on *admet* que l'or ne retient pas de platine.

On précipite l'argent contenu dans la liqueur azotique en ajoutant progressivement de l'acide chlorhydrique étendu, tant qu'il se produit un trouble appréciable. On lave le chlorure d'argent par décantations; on le pèse : d'après son poids on calcule l'argent, et on évalue enfin le platine par différence.

On peut encore doser le platine, en le pesant à l'état métallique: on évapore à siccité la liqueur azotique, et on calcine le résidu au rouge dans une capsule de platine préalablement pesée : le nombre ainsi obtenu sert de contrôle à celui qui est donné par le calcul, et qui est généralement plus exact.

Recherche du platine dans les roches. — La recherche du platine dans quelques roches et dans divers minerais métalliques offre un intérêt exclusivement théorique : la présence de ce métal dans certaines roches, dans quelques minerais aurifères et argentifères, a été annoncée par plusieurs savants, mais elle n'a pas encore été constatée avec certitude.

Nous indiquerons de quelle manière il convient de procéder à cette recherche, en prenant pour exemple une roche quartzeuse contenant des pyrites aurifères. On fait fondre au creuset de terre 100 grammes de la roche pulvérisée, mélangée intimement avec 300 grammes de litharge. Lorsque les matières sont bien fon-

[1] On termine la coupellation à une température très-élevée ; la perte d'argent est toujours très-notable, et on ne peut pas admettre que le bouton contienne tout l'argent fin qui a été ajouté à l'alliage proposé.

Digitized by Google

dues, on introduit dans le creuset un mélange de 60 grammes de litharge et de 2 grammes de charbon.

On obtient un culot de plomb qui contient l'or et le platine de la roche et l'argent de la litharge. On passe le plomb à la coupelle, en ajoutant avant la fin de l'opération 0gr,020 d'argent fin, On lamine le bouton, on l'attaque par l'acide azotique ; on pèse s'il y a lieu, l'or qui reste seul indissous.

On cherche à constater la présence du platine dans la liqueur azotique. On précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, en évitant d'employer un excès d'acide ; on sépare le chlorure d'argent par filtration ; on évapore la liqueur à sec, en terminant l'évaporation dans une très-petite capsule de porcelaine ; on chauffe le résidu jusqu'au rouge. La présence du platine est indiquée par un résidu pulvérulent et presque noir, formant un anneau au fond de la capsule.

Cette indication n'est pas toujours suffisante : les acides employés contiennent fréquemment des traces d'oxyde de fer, qui produisent également au fond de la capsule un anneau de couleur très-foncée. Pour constater avec exactitude la présence du platine, il faut traiter l'anneau par l'eau régale chlorhydrique, évaporer pour décomposer l'acide azotique, imprégner le résidu d'acide chlorhydrique, ajouter une goutte d'une dissolution de sel ammoniac et un peu d'alcool.

On observe, à la loupe, s'il se produit un précipité jaune, cristallin, de chlorure double de platine et d'ammonium : en l'absence de ce précipité bien caractérisé, on ne peut pas admettre que la roche proposée renferme du platine.

Digitized by Google

CHAPITRE XXIV.

PALLADIUM. $Pd = 665,48$.

Le palladium travaillé au marteau ou fondu est un peu plus blanc que le platine : il a un bel éclat métallique, qui ne se ternit pas à l'air ; il est ductile et malléable. Il est fusible et notablement volatil à la température élevée qu'on peut produire avec le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Au rouge blanc, il se laisse souder et travailler au marteau. La densité du métal fondu est de 11,30 ; la densité du palladium laminé est de 11,80.

Fortement chauffé au contact de l'air, et refroidi lentement, le palladium s'oxyde à la surface, et devient bleu ; le métal n'augmente pas sensiblement de poids, mais il est bien certain que la coloration bleue est due à une oxydation, car cette couleur disparaît quand on chauffe le métal dans l'hydrogène.

Le palladium très-divisé, à l'état de *mousse* ou d'*éponge*, a des propriétés analogues à celles du platine. Il s'oxyde un peu plus facilement que le palladium travaillé, lorsqu'on le porte au contact de l'air à un degré de chaleur convenable. Il est attaqué et dissous avec assez de facilité par l'acide azotique et par l'acide sulfurique concentrés, tandis que le palladium travaillé n'est que faiblement attaqué par ces acides.

L'acide chlorhydrique n'exerce qu'une action très-faible sur le palladium divisé ; il n'attaque pas sensiblement le métal travaillé. L'eau régale dissout rapidement le palladium ; la liqueur contient des composés différents, suivant les proportions des deux acides, suivant le degré de concentration et la température.

Les dissolutions alcalines sont sans action sur le palladium. Le chlore, gazeux ou en dissolution, attaque le palladium, rapidement lorsque le métal est très-divisé, lentement lorsque le métal est aggloméré. L'iode dissous dans l'alcool noircit le palladium travaillé ; il attaque plus rapidement le palladium en éponge.

Par voie sèche, le palladium est faiblement attaqué par les

Digitized by Google

alcalis caustiques et par le nitre. Le bisulfate de potasse agit sur lui bien plus fortement que sur le platine : il se produit du sulfate double de palladium et de potassium, soluble dans l'eau.

On admet trois combinaisons du palladium et de l'oxygène : le sous-oxyde Pd^2O ; le protoxyde PdO ; et le bioxyde PdO^2. Les deux derniers se combinent avec les acides, mais le protoxyde seul se comporte comme base un peu énergique. **Palladium et oxygène.**

L'affinité du palladium pour l'oxygène est plus grande que celle du platine : on n'obtient le palladium métallique par calcination d'un oxyde, qu'en faisant chauffer pendant un temps assez long au rouge très-vif. Le degré de chaleur qui peut être obtenu sous le moufle ne suffit pas pour la décomposition totale du sous-oxyde.

Les oxydes sont tous facilement réduits par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, par le charbon, etc.

Le palladium se combine directement avec le soufre, au rouge sombre ; il passe à l'état de sulfure lorsqu'on le fait chauffer au rouge avec les persulfures alcalins, ou bien avec un mélange de soufre et de carbonate de soude. **Palladium et soufre.**

L'hydrogène sulfuré, agissant sur une liqueur chlorhydrique étendue et peu acide, précipite lentement et complétement le palladium à l'état de sulfure d'un brun plus ou moins foncé. On peut même réussir la précipitation totale du palladium en faisant agir l'hydrogène sulfuré en grand excès sur une dissolution contenant de l'acide azotique ; mais il faut que la liqueur soit extrêmement étendue, très-peu acide ; il faut, de plus, laver le précipité par décantations avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré avant de le recueillir sur un filtre.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite complétement le palladium à l'état de sulfure, et ne redissout pas le précipité.

On connaît deux sulfures, PdS, PdS^2 ; mais le premier seul est stable : au rouge sombre le bisulfure est entièrement amené à l'état de protosulfure.

Les deux composés préparés par voie humide sont assez volumineux, et se rassemblent avec lenteur ; lorsqu'ils ont été bien lavés, ils ne s'altèrent pas au contact de l'air à la température ordinaire.

Ils ne sont pas sensiblement attaqués par les acides non oxydants. L'acide azotique étendu dissout assez rapidement le palladium en séparant la plus grande partie du soufre à l'état libre.

Digitized by Google

L'acide azotique concentré et bouillant fait au contraire passer presque tout le soufre à l'état d'acide sulfurique.

Le protosulfure est fusible un peu au-dessus du rouge sombre; il se prend par refroidissement lent en une masse à texture cristalline, d'un gris bleuâtre, douée de l'éclat métallique.

Chauffé au rouge vif, il perd une partie de son soufre; mais il faut le chauffer au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène pour expulser la totalité du soufre.

Par grillage au rouge sombre, le sulfure se transforme facilement en sous-sulfate.

Le protosulfure de palladium contient :

Palladium	76,83
Soufre	23,17
	100,00

Palladium et chlore.

Le palladium forme avec le chlore trois composés : le sous-chlorure Pd^2Cl; le protochlorure $PdCl$; le bichlorure $PdCl^2$. Les deux derniers se combinent avec les chlorures alcalins et avec la plupart des chlorures métalliques.

Sous-chlorure Pd^2Cl. — Ce composé se produit lorsqu'on calcine le protochlorure au rouge dans un creuset de porcelaine; on doit arrêter la calcination au moment où le dégagement de chlore cesse entièrement. La matière fondue contenue dans le creuset a la composition bien définie que représente la formule Pd^2Cl.

Ce chlorure est d'un brun rougeâtre, à texture cristalline; lorsqu'il est pulvérisé, il est d'un rouge clair.

Il se décompose au rouge très-vif : le résidu de la calcination est du palladium ne retenant pas trace de chlore. Exposé à l'air humide, il devient d'un brun foncé, et se décompose lentement en protochlorure et en palladium métallique; la même décomposition a lieu, mais plus rapidement, au contact de l'eau.

Protochlorure $PdCl$. — On obtient le protochlorure en traitant le palladium par l'eau régale très-chlorhydrique, en évaporant à siccité, en faisant chauffer le résidu à 100 degrés, tant qu'il se dégage du chlore, et en traitant le chlorure par l'eau très-faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique.

Par évaporation très-lente, la liqueur laisse déposer des cristaux aiguillés, dont la composition se rapporte à la formule

Digitized by Google

$PdCl+2HO$, et qui peuvent être considérés comme étant du chlorydrate de protoxyde de palladium. Lorsqu'on évapore la liqueur à la température de 80 degrés environ, on obtient un dépôt cristallin, brun, qui est un chlorhydrate basique.

On obtient encore un sel basique en ajoutant à la liqueur acide une quantité de potasse insuffisante pour précipiter tout l'oxyde de palladium.

Le protochlorure desséché est d'un vert assez foncé. Il est soluble dans l'eau : la dissolution est verte, elle laisse déposer après quelques jours un précipité presque noir, de chlorhydrate basique.

La dissolution dans l'acide chlorhydrique est d'un jaune plus ou moins foncé, suivant son degré d'acidité et de concentration ; elle est plus stable que la dissolution dans l'eau. Traitée par l'acide sulfureux en excès, elle laisse déposer du palladium métallique.

Le protochlorure de palladium contient :

Palladium	60,03
Chlore	39,97
	100,00

Les chlorures doubles sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; plusieurs d'entre eux sont déliquescents. Au point de vue des analyses, il importe principalement de faire remarquer la solubilité dans l'alcool du chlorure double de palladium et d'ammonium et du chlorure double de palladium et de potassium. Leurs compositions sont représentées par les formules : $PdCl+KCl$; $PdCl+AzH^4Cl+HO$.

Le chlorure double formé par le chlorure de potassium est d'un jaune verdâtre, sa dissolution est d'un beau jaune.

Le chlorure ammoniacal est d'un vert bronzé : il se dissout assez facilement dans l'alcool faible, mais il est presque insoluble dans l'alcool rectifié.

L'ammoniaque, agissant en excès convenable sur le chlorure simple ou sur les chlorures doubles, donne naissance à des composés très-divers, analogues à ceux qui sont obtenus par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de platine : nous nous contenterons de signaler l'existence des *bases de palladium*, sans décrire leurs caractères.

Bichlorure de palladium, $PdCl^2$. — Le bichlorure ne peut

Digitized by Google

être obtenu qu'en dissolution ; pour l'avoir pur, il faut traiter le bioxyde hydraté par l'acide chlorhydrique. Dans les opérations analytiques, on l'obtient accompagné d'azotate de bioxyde, en traitant le palladium par l'eau régale concentrée ; la liqueur est fortement colorée en brun.

Le bichlorure se décompose à peu près complétement par l'évaporation à sec de sa dissolution : il acquiert une stabilité plus grande en se combinant avec les chlorures alcalins.

Le perchlorure de palladium et de potassium, $PdCl^2+KCl$, est ordinairement obtenu sous forme de très-petits cristaux octaédriques, d'un rouge brun. Il est décomposé par la chaleur à une température peu élevée ; il se transforme en chlorure double ($PdCl+KCl$) avec dégagement de chlore.

Il est insoluble dans l'eau contenant du chlorure alcalin en dissolution, et très-peu soluble dans l'alcool ; l'insolubilité du perchlorure double est moins nette en présence de l'acide chlorhydrique, de l'acide azotique, et de plusieurs autres acides.

Il est un peu soluble dans l'eau pure, mais la dissolution laisse bientôt dégager du chlore, et ne contient plus, après un certain temps, que du protochlorure double ; à la température de 100 degrés, cette décomposition a lieu très-rapidement.

En raison de ces propriétés, il est très-difficile de précipiter complétement le palladium à l'état de perchlorure double, principalement lorsque le métal a été dissous dans l'eau régale.

Le perchlorure de palladium et d'ammonium a des propriétés analogues ; il est moins nettement insoluble dans l'eau chargée de sel ammoniac, et il se décompose avec plus de facilité que le perchlorure double de palladium et de potassium.

Palladium et iode. L'iodure de palladium $PdIo$, présente seul de l'intérêt pour les analyses : on l'obtient par double décomposition, en versant une quantité convenable d'iodure de potassium dans une dissolution d'azotate ou de protochlorure de palladium ne contenant pas d'acide libre.

Il est d'un brun presque noir au moment de sa précipitation ; desséché à la température de 25 ou 30 degrés, il retient une certaine proportion d'eau ; chauffé à 100 degrés, il devient tout à fait noir, et ne retient plus d'eau.

Il se décompose à un degré de chaleur bien inférieur au rouge, et donne comme résidu du palladium métallique.

Digitized by Google

Il est presque rigoureusement insoluble dans l'eau ; mais il est notablement soluble dans les dissolutions des iodures alcalins. Son insolubilité peut être utilisée pour le dosage de l'iode beaucoup plus facilement que pour la détermination du palladium.

L'iodure de palladium contient :

Palladium	29,58
Iode	70,42
	100,00

L'iodure de palladium se combine avec les iodures alcalins et avec plusieurs iodures métalliques. Les iodures doubles sont tous assez facilement décomposés par la chaleur ; ceux qui sont formés par les iodures alcalins sont solubles dans l'eau.

Le cyanure de palladium, $PdCy$, est obtenu par double décomposition. Desséché un peu au-dessous de 100 degrés, il est d'un gris jaunâtre et pulvérulent ; au moment de la précipitation il est un peu floconneux et d'un blanc jaunâtre. Palladium et cyanogène.

Il est à peu près nettement insoluble dans l'eau et il se laisse laver avec assez de facilité. Il est dissous, ou bien il est décomposé par les acides concentrés ; il est presque insoluble dans les liqueurs faiblement acidulées par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique.

Il se dissout aisément dans l'ammoniaque et dans les dissolutions des cyanures alcalins ; il est un peu soluble dans les dissolutions étendues des carbonates de potasse et de soude : les dissolutions alcalines concentrées le décomposent partiellement. Chauffé jusqu'au rouge, il donne du palladium métallique.

Le cyanure de palladium contient :

Palladium	67,19
Cyanogène	32,81
	100,00

On a réussi à préparer un percyanure ; mais il est peu stable : il se transforme très-rapidement en protocyanure, même à une température bien inférieure à 100 degrés.

Le palladium se combine avec presque tous les métaux à l'aide de la chaleur ; il peut même se combiner par voie humide avec quelques-uns des métaux qui le précipitent de ses disso- Alliages.

Digitized by Google

lutions. Les alliages sont généralement plus durs que le palladium, mais peu ductiles et peu malléables.

Le palladium a pour le mercure une affinité beaucoup plus grande que celle du platine ; le mercure dissout assez rapidement le métal en fils ou en feuilles ; les amalgames ne perdent la totalité du mercure qu'au rouge blanc.

Les alliages formés par le palladium avec l'argent sont d'un beau blanc, et sont susceptibles de prendre un très-beau poli ; ils sont assez durs, ductiles, malléables et moins fusibles que l'argent. Ils sont entièrement dissous par l'acide azotique et même par l'acide sulfurique ; l'eau régale ne les attaque complétement que lorsque la proportion de l'argent n'est pas trop forte.

Les alliages de palladium et d'or sont d'un jaune pâle ; ils sont durs, mais encore ductiles et malléables.

L'acide azotique dissout difficilement la totalité du palladium, alors même que la proportion de l'or est très-faible. Pour séparer complétement le palladium de l'or, par l'action de l'acide azotique, il faut introduire dans l'alliage une assez forte proportion d'argent : en traitant par l'acide azotique concentré le nouvel alliage, on dissout aisément le palladium et l'argent : l'or seul reste indissous.

L'acide sulfurique agit moins bien que l'acide azotique sur les alliages d'or, de palladium et d'argent : il dissout tout l'argent et la majeure partie du palladium, mais il reste presque toujours un peu de ce dernier métal avec l'or indissous.

§ 1. — Combinaisons du palladium avec l'oxygène.

Les oxydes de palladium sont décomposés par la chaleur, mais il faut chauffer jusqu'au rouge très-vif pour enlever au métal les dernières parties de l'oxygène. L'hydrogène, l'oxyde de carbone, et tous les corps avides d'oxygène les réduisent avec facilité.

Le sous-oxyde, Pd^2O, ne se combine ni avec les bases ni avec les acides. Il est décomposé par les acides un peu concentrés, à l'aide d'une douce chaleur, en palladium métallique et en protoxyde qui se combine avec les acides.

On l'obtient par calcination ménagée du protoxyde. Nous insisterons seulement sur les deux autres oxydes.

Digitized by Google

PROTOXYDE DE PALLADIUM. PdO.

On connaît le protoxyde anhydre et hydraté. On l'obtient anhydre en évaporant la dissolution d'azotate et en calcinant doucement le résidu. On prépare l'hydrate en décomposant un sel de protoxyde de palladium par un carbonate alcalin en excès.

Le protoxyde anhydre est pulvérulent, d'un brun presque noir; il a un certain éclat; il supporte sans se décomposer la chaleur du rouge sombre; chauffé un peu plus fortement, il laisse dégager une partie de son oxygène, et se transforme en sous-oxyde; au rouge très-vif, la décomposition est complète : on obtient le palladium métallique. Il est lentement dissous par les acides forts; il ne paraît pas avoir d'affinité pour les alcalis.

L'hydrate est d'un brun foncé, volumineux et gélatineux; il se contracte beaucoup par dessiccation : il perd toute son eau au-dessous du rouge sombre.

L'hydrate encore humide se dissout rapidement dans les acides forts; l'hydrate desséché se combine déjà plus lentement avec les acides. Il est insoluble dans les alcalis fixes et dans l'ammoniaque.

Le protoxyde de palladium contient :

Palladium	86,92
Oxygène	13,08
	100,00

SELS DE PROTOXYDE DE PALLADIUM.

Le protoxyde de palladium est une base assez faible, et ne peut pas se combiner avec l'acide carbonique. Presque tous les sels ne sont stables en dissolution qu'en présence d'un excès d'acide; les liqueurs neutres laissent déposer avec plus ou moins de rapidité des sous-sels peu solubles.

Les dissolutions sont d'un brun rougeâtre lorsqu'elles sont concentrées et peu acides; elles sont d'une couleur beaucoup plus claire, tirant sur le vert ou sur le jaune, lorsqu'elles sont étendues, et lorsqu'elles sont fortement acides. Les dissolutions qui se présentent le plus ordinairement dans les analyses sont celles qui contiennent l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique; leurs caractères principaux sont les suivants :

Digitized by Google

La potasse et la soude en dissolutions étendues, produisent des précipités d'un brun jaunâtre, qui paraissent être des sels basiques de palladium; ils se dissolvent avec facilité dans un excès de réactifs.

Les carbonates alcalins, employés en dissolutions un peu concentrées, produisent des précipités analogues, entièrement solubles dans un excès de réactifs. Lorsqu'on porte les liqueurs à l'ébullition, elles deviennent d'abord brunes et laissent ensuite déposer de l'hydrate de protoxyde de palladium; le précipité est difficile à laver et retient une proportion très-appréciable de carbonate alcalin, même après des lavages prolongés.

Les bicarbonates alcalins se comportent comme les carbonates neutres.

L'ammoniaque ne produit pas de précipité dans l'azotate de palladium; la liqueur se décolore assez promptement lorsque le réactif est en excès. Dans une dissolution de chlorure de palladium, l'ammoniaque donne un précipité rose, devenant jaune par dessiccation.

Lorsqu'on n'a employé qu'un faible excès d'ammoniaque, et qu'on chauffe modérément le précipité dans la liqueur faiblement ammoniacale, il se dissout lentement; la dissolution est colorée en brun. Si, au contraire, l'ammoniaque est employée en grand excès et à froid, le précipité ne se dissout qu'avec lenteur; la dissolution est incolore.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte comme l'ammoniaque.

Le phosphate de soude produit un précipité brun, volumineux et gélatineux, de phosphate hydraté, facilement soluble dans les acides.

L'acide oxalique ne trouble pas les dissolutions de palladium lorsqu'elles contiennent une faible proportion d'acide. Dans les dissolutions neutres, il donne un précipité, d'un brun jaunâtre, d'oxalate de palladium, entièrement soluble dans l'acide oxalique et dans l'acide chlorhydrique. La précipitation n'est jamais complète.

En faisant agir les oxalates alcalins sur les dissolutions neutres, on peut précipiter tout le palladium à l'état d'oxalate.

Les prussiates ne produisent d'abord aucun précipité : au bout d'un temps assez long, les liqueurs se prennent en une gelée presque opaque.

Digitized by Google

Le cyanure de mercure produit un précipité floconneux, d'un blanc jaunâtre, de cyanure de palladium, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans le cyanure de potassium. Le précipité se forme immédiatement dans les liqueurs neutres; il ne se forme que très-lentement dans les liqueurs faiblement acides.

Dans les dissolutions qui renferment une proportion un peu forte d'acide azotique libre, le cyanure de mercure ne produit pas de précipité.

L'azotate d'oxydule de mercure ne paraît exercer aucune action sur l'azotate de palladium; au contraire, il produit un précipité noir, de palladium métallique, dans la dissolution de chlorure de palladium. Si la dissolution contient de l'acide chlorhydrique libre, le précipité de palladium est accompagné de protochlorure de mercure.

Le sulfate de protoxyde de fer n'agit pas sur la dissolution du chlorure de palladium; il exerce, au contraire, une action assez énergique sur l'azotate. Lorsqu'il est employé en excès suffisant, il précipite une partie du palladium à l'état métallique. La précipitation n'a pas lieu lorsque la dissolution d'azotate renferme de l'acide azotique libre. Dans une liqueur neutre, le palladium se dépose lentement sous forme d'une poudre grise, adhérente aux parois du vase, et s'en détachant par l'agitation en écailles douées d'un certain éclat sur l'une de leurs faces.

Le protochlorure d'étain précipite partiellement le palladium à l'état métallique; la liqueur reste colorée en brun verdâtre.

L'iodure de potassium, agissant sur une dissolution à peu près neutre, produit un précipité presque noir, d'iodure de palladium, soluble dans un grand excès de réactif; la dissolution est colorée en brun très-foncé.

L'hydrogène sulfuré produit un précipité noir de sulfure de palladium. On obtient plus facilement la précipitation complète dans une dissolution chlorhydrique, neutre ou faiblement acide, que dans une liqueur azotique ou régale. Dans le cas d'une dissolution contenant de l'acide azotique, il faut étendre de beaucoup d'eau à mesure que l'hydrogène sulfuré est en plus grand excès; il faut, de plus, laver le précipité avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré. Cette précaution est inutile lorsqu'on a fait la précipitation dans une liqueur qui ne renferme que de l'acide chlorhydrique.

Digitized by Google

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite complétement le palladium à l'état de sulfure, insoluble dans un excès de réactif. Le précipité se rassemble avec lenteur ; au bout de quelques heures, la liqueur est jaune et parfaitement limpide. Le précipité peut être lavé par décantations avec de l'eau pure.

Matières organiques. — La présence des substances organiques, et notamment celle de l'acide tartrique, empêche la précipitation de l'oxyde de palladium par les carbonates alcalins, par les alcalis caustiques, etc. ; elle ne paraît pas avoir d'influence sur les actions du cyanure de mercure, de l'iodure de potassium, de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate.

BIOXYDE DE PALLADIUM, PdO^2.

Le bioxyde de palladium n'a pas encore été préparé à l'état de pureté ; on l'obtient en décomposant le bichlorure par la potasse ou par le carbonate de potasse. Le précipité brun qui se produit, lavé longtemps par décantations, est du bioxyde hydraté retenant une notable proportion d'alcali ; il devient noir à la température de l'ébullition ; mais on ne lui enlève entièrement l'eau qu'en le chauffant au rouge sombre. A ce degré de chaleur l'oxyde perd déjà une partie de son oxygène.

L'oxyde desséché au-dessus de 100 degrés se dissout très-difficilement dans l'acide azotique ; l'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore ; la liqueur renferme le palladium à l'état de protochlorure.

L'hydrate encore humide ne se dissout pas très-facilement dans l'acide azotique ni dans l'acide sulfurique ; il est aisément soluble dans l'acide chlorhydrique : les dissolutions sont d'un brun jaune.

Le bioxyde de palladium doit contenir :

Palladium	76,92
Oxygène	23,08
	100,00

§ 2. — Dosage du palladium.

La détermination du palladium se fait avec assez de facilité lorsqu'il s'agit d'une liqueur azotique ou chlorhydrique qui ne renferme aucun autre métal : elle présente, au contraire, de

Digitized by Google

grandes difficultés lorsqu'il faut séparer le palladium du cuivre, de l'or, du platine.

Considérons d'abord le cas le plus simple.

Liqueur azotique ou chlorhydrique. — Lorsque la liqueur proposée est un peu fortement acide, on sature à très-peu près exactement l'acide libre par le carbonate de soude; on verse ensuite du cyanure de mercure, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures. Le précipité est alors parfaitement rassemblé; on le lave par décantations; on le fait passer sur un filtre; on le calcine au rouge après l'avoir fait sécher à 100 degrés.

On pèse le palladium métallique, seul produit fixe de la décomposition du cyanure par la chaleur.

Ce procédé de dosage est très-simple, d'une application facile; il donne des résultats suffisamment exacts.

Palladium et cuivre. — Dans l'analyse des minerais de platine, on obtient le palladium et le cuivre précipités ensemble à l'état de sulfures; pour déterminer les deux métaux dans le précipité de sulfures, on peut suivre deux procédés différents.

Premier procédé. — On grille les sulfures dans une capsule de porcelaine, sous le moufle, et en ne dépassant pas le rouge sombre; on dissout la matière par l'acide chlorhydrique un peu concentré; on ajoute à la liqueur acide du chlorure de potassium et de l'azotate de potasse.

On évapore à sec à une très-douce chaleur; l'acide chlorhydrique doit être en excès assez grand, relativement à l'azotate de potasse, pour que l'acide azotique soit entièrement décomposé. En ajoutant de l'azotate de potasse et en évaporant lentement à une basse température, on cherche à faire passer le palladium à l'état de bichlorure, et à prévenir la transformation en protochlorure pendant l'évaporation. Il est essentiel que le résidu contienne le chlorure double ($PdCl^2 + KCl$). Il renferme, en outre, du chlorure alcalin en excès et le chlorure de cuivre combiné avec le chlorure de potassium.

On lave longtemps ce résidu avec de l'alcool à la densité de 0,84; le chlorure double de palladium et de potassium reste indissous, tandis que le chlorure de cuivre et le chlorure alcalin se dissolvent avec lenteur.

Digitized by Google

Lorsque le lavage est terminé, on reçoit le chlorure double sur un filtre pesé d'avance ; on fait sécher à 100 degrés et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids du filtre permet de calculer approximativement la proportion du palladium, en admettant que la matière reçue sur le filtre a la composition que représente la formule ($PdCl^2 + KCl$).

Cependant le dosage est incertain.

Le chlorure double est probablement mélangé d'un peu de chlorure de potassium et même de sulfate de potasse[1], car ces composés sont peu solubles dans l'alcool.

Pour déterminer le palladium avec plus de certitude, on dissout le chlorure double dans l'eau bouillante et on précipite le palladium par le cyanure de mercure ; on calcine le cyanure et on pèse le palladium à l'état métallique.

Pour doser le cuivre, on ajoute beaucoup d'eau à la liqueur alcoolique ; on expulse l'alcool par la chaleur ; on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, et on le pèse à l'état de sulfure.

Second procédé. — Après avoir grillé les sulfures au rouge sombre, on dissout la matière par l'acide chlorhydrique ; on ajoute à la liqueur un assez grand excès de formiate de soude ; on fait chauffer doucement, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique. Le palladium est entièrement précipité à l'état métallique ; le cuivre reste en dissolution. On lave par décantations le précipité de palladium ; on pèse le métal après calcination.

Quant au cuivre, on le précipite à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, et on pèse le sulfure Cu^2S, calciné au rouge sombre à l'abri du contact de l'air.

Ces deux procédés ne permettent pas d'obtenir une séparation très-nette des deux métaux : un peu de palladium reste toujours avec le cuivre.

Palladium et or. — Le procédé le plus convenable pour séparer l'or du palladium est le suivant.

On passe à la coupelle l'alliage des deux métaux, avec 4 parties d'argent et de 5 à 6 parties de plomb. On pèse le bouton qui contient l'or, l'argent et le palladium ; on le lamine en un ruban très-

[1] Le grillage des sulfures donne des sous-sulfates ; la liqueur chlorhydrique renferme par suite un peu d'acide sulfurique, qui se retrouve à l'état de sulfate alcalin dans le résidu de l'évaporation à sec.

Digitized by Google

mince ; on l'attaque par l'acide azotique, en faisant agir successivement l'acide de plus en plus concentré. L'or seul reste insoluble ; on le pèse après calcination ; l'argent et le palladium se dissolvent en totalité.

On étend d'eau la liqueur azotique ; on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique ; on pèse le chlorure d'argent. On calcule, d'après son poids, la proportion de l'argent métallique, et par différence celle du palladium.

On peut, du reste, peser directement ce dernier métal ; il se trouve seul dans la liqueur azotique, de laquelle on a séparé le chlorure d'argent. On sature presque exactement l'acide par le carbonate de soude ; on précipite le palladium par le cyanure de mercure ; on calcine le précipité et on pèse le palladium métallique.

Palladium et platine. — On doit faire la séparation et les dosages des deux métaux dans l'analyse des minerais de platine. Les minerais renferment du rhodium et de l'iridium avec le palladium et le platine. Nous indiquerons bientôt de quelle manière il faut procéder à l'analyse ; nous n'envisagerons maintenant qu'un cas particulier, l'examen d'une dissolution régale contenant seulement du platine et du palladium.

On fait chauffer la liqueur à peu près à 100 degrés, en y ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique ; on concentre par évaporation lente, jusqu'à ce que les vapeurs rutilantes aient cessé de se produire. La liqueur contient alors le platine à l'état de bichlorure et le palladium à l'état de protochlorure. On ajoute du chlorure de potassium et de l'alcool ; on laisse en repos pendant vingt-quatre heures ; on lave avec de l'alcool le précipité de chlorure double de platine et de potassium ; on reçoit le précipité sur un filtre préalablement pesé ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau.

On calcule la proportion du platine d'après l'augmentation de poids du filtre, et d'après la composition du chlorure double ; ou bien on calcine fortement le chlorure double, on dissout le chlorure de potassium par l'eau, et on pèse le platine métallique.

Pour doser le palladium, on ajoute de l'eau à la liqueur alcoolique ; on expulse l'alcool par la chaleur ; on précipite le palladium par le cyanure de mercure, et on le pèse à l'état métallique.

Digitized by Google

Ces opérations donnent une assez grande approximation pour le palladium, et, au contraire, un nombre trop faible pour le platine ; il est impossible de ne pas perdre une portion appréciable de ce métal dans la précipitation, dans les lavages du précipité, et dans la calcination.

Minéraux. — Le palladium existe en grains séparés, et à l'état de combinaison avec d'autres métaux, dans les minerais de platine. On le trouve en grains irréguliers dans les sables aurifères du Brésil, et en combinaison avec l'or et l'argent dans le même pays ; on a même signalé le séléniure de palladium dans le Harz.

Nous exposerons dans un autre chapitre la composition et les procédés d'analyse des minerais de platine ; nous n'avons à présenter maintenant que de courtes observations sur les *grains de palladium*, sur l'alliage de palladium et d'or, et sur le séléniure.

Palladium natif. — Les grains de palladium, séparés par triage des minerais de platine de la Sibérie et du Brésil, ou des sables aurifères du Brésil, sont d'un blanc un peu grisâtre ; ils ont l'éclat métallique. Leur forme est ordinairement irrégulière : on n'a trouvé qu'un petit nombre de grains octaédriques. Leur densité est de 11,10, un peu inférieure à celle du palladium travaillé. Ils contiennent, avec le palladium, une faible proportion d'iridium et de platine.

Alliage d'or et de palladium. — Cet alliage a été trouvé à *Porpez* (Brésil). Il est en grains irréguliers, d'une couleur jaune un peu pâle. Sa composition est indiquée par une seule analyse :

Or	85,98
Palladium	9,58
Argent	4,17
	99,73

Séléniure de palladium. — Ce minéral n'a été rencontré qu'à *Tilkerode* (Harz) ; il est en petites lamelles hexagonales, d'un gris d'acier, douées de l'éclat métallique. On n'en a publié aucune analyse ; il a été seulement constaté que les lamelles contiennent principalement du palladium et du sélénium.

Digitized by Google

CHAPITRE XXV.

RHODIUM. $Rh = 652$.

Le rhodium est d'un blanc grisâtre, comme le palladium. Lorsqu'il n'a pas été parfaitement fondu, il est très-poreux et s'écrase sous le marteau. Sa densité varie de 10,64 à 11,20, suivant qu'il a été moins ou plus fortement aggloméré.

Au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, il fond plus difficilement que le platine ; il roche comme l'argent en se refroidissant. Après fusion parfaite, sa densité est de 12,10 ; on peut le travailler au marteau, bien que difficilement.

Le rhodium ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire : au rouge, il s'oxyde avec assez de rapidité ; l'oxyde ne perd son oxygène qu'au-dessus du rouge blanc.

Le rhodium très-divisé est faiblement attaqué par l'eau régale ; il ne l'est pas sensiblement par les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique. Le rhodium fondu, ou fortement aggloméré, n'est pas dissous par l'eau régale. Lorsqu'il est combiné avec certains métaux, tels que le cuivre, le plomb, le bismuth, le platine, il peut être attaqué et même entièrement dissous par l'eau régale. L'or et l'argent ne paraissent pas rendre le rhodium attaquable par ce mélange d'acides.

Les alcalis caustiques n'exercent pas d'action sur le rhodium par voie humide ; il n'en est pas de même par voie sèche ; le métal est facilement oxydé au rouge par les alcalis et par le nitre. Le sulfate acide de potasse attaque le rhodium au-dessus du rouge sombre. Lorsque, le réactif étant en excès convenable, on ne dépasse pas le rouge, le rhodium passe à l'état de sulfate double, soluble dans l'eau bouillante. Au rouge très-vif, le rhodium est encore attaqué, mais il ne se forme pas de composé soluble dans l'eau.

On admet que le rhodium forme avec l'oxygène seulement deux combinaisons, le *sesquioxyde* Rh^2O^3 et le *peroxyde* RhO^2. **Rhodium et oxygène.**

Le premier peut se combiner avec les acides ; le second ne paraît avoir d'affinité ni pour les acides ni pour les alcalis.

Digitized by Google

Tous les deux sont décomposés à une température peu élevée par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, par le charbon et par tous les corps avides d'oxygène.

Rhodium et soufre.

Le rhodium chauffé au rouge dans la vapeur de soufre forme un sulfure fusible à une température très-élevée, décomposable par la chaleur seulement lorsqu'on le chauffe au chalumeau, insoluble dans les acides oxydants, et même dans l'acide azotique. Chauffé au contact de l'air, il est rapidement décomposé, avec production d'acide sulfureux et d'oxyde de rhodium. Il ne paraît pas se combiner avec les sulfures alcalins ; il ne se dissout pas dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Sa composition est représentée par la formule $R\ddot{h}S$; il contient :

Rhodium	76,44
Soufre	23,56
	100,00

On prépare par voie humide divers sulfures de rhodium en traitant les dissolutions de l'oxyde ou des chlorures soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le sulfhydrate d'ammoniaque. Ces composés sont d'un brun plus ou moins foncé ; leurs compositions paraissent correspondre à celles de l'oxyde ou des chlorures contenus dans les dissolutions.

Ils sont très-altérables à l'air, facilement attaqués par l'acide azotique, insolubles dans le sulfhydrate et dans les sulfures alcalins. Desséchés sous la cloche de la machine pneumatique, et chauffés ensuite au rouge à l'abri du contact de l'air, ils perdent une partie du soufre, et se transforment en sulfure $R\ddot{h}S$.

On ne parvient que très-difficilement à précipiter la totalité du rhodium à l'état de sulfure par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une liqueur acide : la précipitation est rendue plus facile par la présence de plusieurs métaux, tels que le cuivre et le palladium.

Rhodium et chlore.

Le rhodium est assez rapidement attaqué par le chlore gazeux, et même par le chlore en dissolution dans l'eau : et cependant il est assez difficile d'obtenir un chlorure de composition nettement définie.

En faisant agir le chlore sec, au rouge sombre, sur le rhodium très-divisé, on obtient un chlorure d'un rouge un peu pâle, qui renferme encore une proportion assez notable de métal non combiné avec le chlore. Il faut pulvériser ce produit, le sou-

Digitized by Google

mettre de nouveau à l'action du chlore, et répéter plusieurs fois ces opérations, pour arriver à un chlorure homogène, ne renfermant plus de rhodium métallique. Le chlorure ainsi obtenu répond à la formule Rh^2Cl^6.

Il est d'un rouge pâle, insoluble dans l'eau et même dans les acides. Il est décomposé par la chaleur du rouge blanc ; il est réduit par l'hydrogène un peu au-dessus du rouge sombre.

Traité par une dissolution concentrée de potasse, à la température de 100 degrés, le chlorure de rhodium est partiellement décomposé, et devient jaune. L'acide chlorhydrique concentré, agissant sur cette matière, dissout une partie seulement du rhodium ; la dissolution est rouge ; le résidu est du sesquichlorure anhydre.

On n'obtient facilement une dissolution contenant le sesquichlorure, qu'en traitant par l'acide chlorhydrique le sesquioxyde de rhodium hydraté. La liqueur est colorée en rouge ; évaporée lentement, elle donne une masse brune, déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, qui peut être considérée comme du chlorhydrate de sesquioxyde, ou comme du sesquichlorure hydraté.

En calcinant modérément ce résidu, on n'obtient pas le chlorure rouge : il se dégage de l'acide chlorhydrique, et la matière calcinée paraît contenir le rhodium à l'état de sesquioxyde, ne retenant qu'une très-faible proportion d'acide chlorhydrique.

Le sesquichlorure de rhodium contient :

Rhodium	49,50
Chlore	50,50
	100,00

Chlorures doubles. — Le chlorure de rhodium se combine avec les chlorures alcalins et avec le chlorhydrate d'ammoniaque : on a même préparé deux séries de chlorures doubles, répondant aux formules $2ACl + Rh^2Cl^6$, $3ACl + Rh^2Cl^6$, dans lesquelles la lettre A représente 1 équivalent d'un métal ou d'ammonium.

Le composé qui est produit le plus ordinairement est le chlorure double de sodium et de rhodium ; on l'obtient en cristaux brillants, d'un rouge cerise très-foncé : ils répondent à la formule $3NaCl + Rh^2Cl^6 + 24HO$.

Soumis à l'action de la chaleur, ces cristaux fondent dans l'eau de cristallisation, et en laissent dégager la majeure partie ; on

Digitized by Google

obtient un résidu de couleur foncée, qui ne renferme que 3 ou 4 équivalents d'eau. Au rouge très-vif, le chlorure double est décomposé, avec dégagement de chlore, en rhodium métallique et en chlorure de sodium. Le chlorure double est très-soluble dans l'eau, mais presque insoluble dans l'alcool à la densité de 0,84.

Le chlorure double de potassium et de rhodium répond à la formule $2KCl + Rh^2Cl^3 + 2HO$. Il est en cristaux d'un rouge foncé, difficilement solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Le chlorure double, $3KCl + Rh^2Cl^3 + 6HO$, est encore moins soluble dans l'eau, et tout à fait insoluble dans l'alcool : ses cristaux sont efflorescents.

Le chlorure double de rhodium et d'ammonium est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool : il se dissout bien dans l'acide chlorhydrique étendu. La dissolution est colorée en rouge rubis ; elle donne des cristaux très-nets par évaporation lente. Ce chlorure double se décompose plus facilement par calcination que les composés formés par les chlorures alcalins.

Rhodium. Phosphore. Arsenic.

Le rhodium se combine directement avec le phosphore et avec l'arsenic ; les composés sont assez fusibles ; ils perdent la totalité du phosphore et de l'arsenic lorsqu'on les chauffe au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, au moins lorsqu'on fait arriver l'oxygène en certain excès. Ils sont insolubles dans les acides.

Alliages.

Le rhodium peut se combiner avec presque tous les métaux ; il ne paraît pas s'allier avec le mercure.

Lorsqu'on fait fondre du rhodium avec du zinc ou avec de l'étain, il y a dégagement de chaleur considérable. Les alliages sont fusibles à une température relativement peu élevée, lorsque le zinc et l'étain sont en excès. En traitant par l'acide chlorhydrique les alliages obtenus dans ces conditions, on dissout une grande partie du zinc et de l'étain ; on laisse insolubles des combinaisons définies, dont les compositions sont représentées par les formules $RhZn^2$, $RhSn$.

Les alliages formés par le rhodium avec l'or et avec l'argent sont fusibles à des températures élevées ; ils sont ductiles et malléables. Ainsi que nous l'avons déjà dit, lorsqu'on traite ces alliages par l'eau régale, le rhodium reste inattaqué, tandis que l'eau régale dissout la totalité ou la majeure partie du rhodium combiné avec le plomb, le zinc, l'étain, le cuivre, etc.

Digitized by Google

§ 1. — Combinaisons du rhodium avec l'oxygène.

On n'a étudié un peu attentivement que le sesquioxyde, le seul des deux composés du rhodium et de l'oxygène qui puisse se combiner avec les acides et avec les alcalis. Le bioxyde est ordinairement préparé par voie sèche, et peut-être doit-on attribuer à ce mode de préparation son insolubilité dans les acides et dans les dissolutions alcalines.

SESQUIOXYDE DE RHODIUM, Rh^2O^3.

Le sesquioxyde a été obtenu anhydre et hydraté.

Anhydre, il est presque noir, pulvérulent, presque insoluble dans les acides et dans les dissolutions alcalines.

L'hydrate, Rh^2O^3+5HO, est pulvérulent, d'un jaune citron, insoluble dans l'eau. Il se dissout aisément dans les acides, en produisant des sels colorés en jaune. Il se dissout également dans une dissolution concentrée de potasse; il se sépare en partie de cette dissolution lorsqu'on l'étend de beaucoup d'eau. Le précipité ainsi obtenu retient une proportion notable d'alcali.

L'hydrate perd entièrement son eau au rouge sombre.

Le sesquioxyde de rhodium contient :

Rhodium	81,28
Oxygène	18,72
	100,00

SELS DE SESQUIOXYDE DE RHODIUM.

Le sesquioxyde de rhodium est une base assez faible; il forme des sels simples et des sels doubles, presque tous solubles dans l'eau. Les dissolutions des sels simples sont d'un brun rougeâtre; les sels doubles sont jaunes.

Nous dirons quelques mots des sulfates.

Sulfate de sesquioxyde de rhodium.—On obtient le sulfate en traitant le sulfure de rhodium par l'acide azotique fumant; on expulse l'excès d'acide azotique par évaporation, et on traite le résidu par l'eau. Le sulfate se dissout très-lentement, en donnant une dissolution d'un brun rougeâtre.

Digitized by Google

Le sulfate desséché est brun; il perd presque complétement son acide par calcination au rouge très-vif. On ne peut pas obtenir le sesquioxyde tout à fait exempt d'acide sulfurique en calcinant pendant longtemps sous le moufle.

Le sulfate chauffé au rouge sombre seulement est presque insoluble dans l'eau bouillante.

Sulfate double de rhodium et de potassium. — On obtient un sulfate double, soluble dans l'eau, en faisant chauffer au rouge le rhodium très-divisé avec un grand excès de bisulfate de potasse. On traite par l'eau bouillante après refroidissement : on obtient une liqueur jaune qui renferme du sulfate alcalin et du sulfate double de rhodium et de potassium; il est impossible de séparer le sulfate alcalin en excès.

Le sel double est partiellement décomposé par les alcalis caustiques et par les carbonates alcalins. Dans les analyses des minerais de platine, on doit obtenir l'oxyde de rhodium en décomposant le sulfate double par le carbonate de soude; la décomposition n'est pas complète par voie humide, il faut l'effectuer par voie sèche.

A la dissolution du sulfate double, on ajoute un grand excès de carbonate alcalin; on évapore à sec, et on chauffe longtemps au rouge le résidu de l'évaporation. En traitant la matière fondue par l'eau bouillante, on dissout les sels alcalins, on laisse insoluble la totalité de l'oxyde de rhodium.

Caractères généraux. — Nous prendrons pour exemple la dissolution du chlorure double de rhodium et de sodium; ses caractères diffèrent très-peu de ceux de la dissolution chlorhydrique du sesquioxyde de rhodium.

La potasse, employée en quantité faible et à froid, produit lentement un précipité cristallin, d'un rouge-cerise; il paraît être un mélange de sesquioxyde hydraté et de chlorure double de rhodium et de potassium. A la température de 100 degrés, l'action de la potasse est différente : elle produit un précipité d'un jaune citron, de sesquioxyde hydraté, retenant un peu d'alcali même après des lavages prolongés : la précipitation est très-incomplète, une grande partie du rhodium reste en dissolution.

En faisant agir la potasse en grand excès, on n'obtient aucun précipité, soit à froid, soit à la température de l'ébullition; la

Digitized by Google

liqueur se colore en jaune citron, lentement ou rapidement suivant la température. Le rhodium paraît exister dans la liqueur, sinon en totalité du moins en grande partie, à l'état d'oxyde dissous dans l'alcali en excès.

Lorsqu'on fait arriver du chlore dans la liqueur alcaline, on précipite la totalité du rhodium à l'état d'oxyde brun ; la composition de l'oxyde ainsi produit dépend de la proportion de l'alcali libre et de celle du chlore employé, c'est-à-dire de l'énergie de l'action oxydante. On peut produire, bien que difficilement, le bioxyde de rhodium ; en général on n'obtient qu'un mélange de bioxyde et de sesquioxyde hydratés.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la dissolution jaune, obtenue par addition d'un grand excès de potasse, il se forme, même à froid, un précipité noir qui paraît être du rhodium métallique.

Pour les autres métaux qui se trouvent dans les minerais de platine, l'alcool ne produit la réduction des oxydes en présence des alcalis qu'à l'aide de la chaleur.

L'ammoniaque employée en petite quantité produit lentement un précipité d'un jaune citron, de sesquioxyde hydraté ; la liqueur est assez fortement colorée en jaune et contient le rhodium sous un état chimique particulier. Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque en très-grand excès, il ne se forme qu'un très-faible précipité d'un jaune citron ; la liqueur contient une *base du rhodium* analogue à celles qui sont formées dans des conditions analogues par le platine et par le palladium.

Les carbonates alcalins produisent des précipités d'un jaune assez beau, mais la précipitation est incomplète ; on ne peut séparer la totalité du rhodium qu'en opérant comme nous l'avons indiqué pour le sulfate double de rhodium et de potassium. Après avoir ajouté le carbonate alcalin en grand excès, on évapore à sec, on chauffe le résidu jusqu'au rouge, et on traite la matière calcinée par l'eau bouillante : le rhodium reste indissous à l'état de sesquioxyde anhydre.

Le borax précipite entièrement le rhodium à l'état de sesquioxyde hydraté ; la précipitation se fait lentement à la température ordinaire, très-rapidement à 100 degrés ; un excès de réactif ne redissout pas le précipité.

Le phosphate de soude produit un précipité jaune, analogue pour son aspect au sesquioxyde hydraté, ne retenant qu'une faible

Digitized by Google

proportion d'acide phosphorique après des lavages prolongés. La précipitation a lieu très-lentement à froid, très-rapidement à la température de l'ébullition.

L'iodure de potassium modifie d'abord la couleur de la dissolution et la rend d'un jaune un peu brun : la coloration devient lentement d'un brun foncé ; il se produit à la longue un précipité presque noir d'iodure de rhodium. La précipitation n'est pas complète, alors même qu'on fait chauffer à l'ébullition.

Le formiate de soude décolore à froid la dissolution ; à la température de 100 degrés, il produit la précipitation du rhodium à l'état métallique.

Le protochlorure d'étain agit également comme réductif, mais son action est moins énergique que celle du formiate alcalin.

Le sulfate de protoxyde de fer ne précipite pas le rhodium.

L'azotate d'argent et l'azotate d'oxydule de mercure produisent des précipités d'un rose rougeâtre, qui renferment le rhodium à l'état de chlorures doubles. La composition du précipité produit par l'azotate d'argent est représentée par la formule $3AgCl+R\dot{h}^2Cl^3$.

L'acétate de plomb produit un précipité analogue.

L'hydrogène sulfuré produit d'abord un trouble d'un jaune pâle ; si on étend de beaucoup d'eau à mesure que l'hydrogène est en excès, il se forme un précipité brun de sulfure de rhodium : la précipitation n'est pas complète.

Le sulfhydrate d'ammoniaque produit lentement un précipité brun, de sulfure, insoluble dans un excès de réactif, mais très-altérable à l'air.

Le zinc et le fer précipitent assez rapidement le rhodium à l'état métallique, sous forme d'une poudre presque noire, adhérant assez fortement au métal précipitant.

BIOXYDE DE RHODIUM, RhO^2.

On éprouve d'assez grandes difficultés à préparer le bioxyde anhydre ou hydraté. Pour l'obtenir anhydre, on fait chauffer le rhodium très-divisé avec de la potasse et de l'azotate de potasse; on lave à l'eau bouillante pour dissoudre l'alcali ; on traite de même l'oxyde obtenu, et on répète plusieurs fois ces opérations. On lave enfin l'oxyde, d'abord avec l'eau acidulée par l'acide azotique, ensuite avec de l'eau pure.

Digitized by Google

Pour obtenir l'hydrate, on fait agir le chlore sur la dissolution de sesquioxyde dans la potasse; on lave à l'eau bouillante l'oxyde brun obtenu, et on le soumet de nouveau à l'action oxydante du chlore en présence d'une dissolution de potasse. En répétant plusieurs fois ces opérations, on arrive à un oxyde dont la composition se rapproche beaucoup de celle du bioxyde.

L'oxyde anhydre est d'un brun foncé, il est insoluble dans les acides et dans les dissolutions alcalines; il ne se combine pas avec les alcalis par la voie sèche; mais ces propriétés ne peuvent être que très-difficilement utilisées pour la séparation du rhodium d'avec les métaux qui existent dans les minerais de platine.

Ainsi, lorsqu'on fond avec de la potasse et de l'azotate de potasse le rhodium contenant de l'iridium, les deux métaux passent à l'état d'oxydes, qui peuvent être lavés avec de l'eau bouillante; en traitant ces oxydes par l'eau régale, on dissout la plus grande partie du rhodium en même temps que l'iridium.

Le bioxyde hydraté est brun, un peu gélatineux; il devient presque noir par dessiccation; il perd entièrement l'eau au-dessous du rouge sombre. Lorsqu'il est encore humide, il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré; la dissolution est d'un vert assez foncé.

L'hydrate est insoluble dans les alcalis; mais on n'arrive que difficilement, par des lavages très-prolongés, faits à l'eau bouillante, à enlever à l'hydrate la totalité des alcalis et des sels alcalins dont il est imprégné au moment de sa préparation.

Le bioxyde de rhodium contient :

Rhodium	76,50
Oxygène	23,50
	100,00

Lorsque, dans la préparation du bioxyde, anhydre ou hydraté, on ne répète pas plusieurs fois les opérations qui sont destinées à produire la peroxydation, on obtient des composés qui renferment des proportions variables de sesquioxyde et de bioxyde. Un seul de ces composés est obtenu avec une composition constante $RhO^2+Rh^2O^3$. Cet oxyde intermédiaire n'offre pas d'intérêt au point de vue des analyses.

Digitized by Google

§ 2. — Dosage du rhodium.

Le dosage du rhodium peut être fait avec beaucoup d'exactitude lorsque ce métal est contenu dans une dissolution qui ne renferme que des sels alcalins, par exemple dans la dissolution de chlorure double ou de sulfate double. Il est au contraire fort difficile de séparer nettement le rhodium des métaux qui l'accompagnent dans les minerais de platine, et de quelques métaux, tels que l'or, l'argent, l'étain, etc., avec lesquels on a cherché à produire des alliages utilisables dans les arts.

Chlorure double. — Sulfate double. — On doit opérer de la manière suivante pour doser le rhodium dans une dissolution de sulfate de rhodium et de potassium, ou de chlorure de sodium et de rhodium.

On ajoute à la liqueur un excès assez grand de carbonate de soude; on évapore lentement à sec, en terminant l'évaporation dans un creuset de platine. On chauffe le résidu jusqu'au rouge; on traite par l'eau bouillante après refroidissement; on lave longtemps, par décantations, l'oxyde de rhodium insoluble.

Ces lavages ne suffisent pas pour enlever à l'oxyde la totalité des alcalis et des sels alcalins dont il est imprégné : il faut, après cinq ou six décantations, employer l'acide azotique étendu, et terminer les lavages à l'eau bouillante.

On calcine l'oxyde de rhodium, on le pèse; on calcule la proportion du métal en admettant que la composition de l'oxyde calciné se rapporte à la formule Rh^2O^3.

On n'est jamais certain d'amener le rhodium rigoureusement à cet état d'oxydation; on obtient plus de certitude dans la détermination en réduisant l'oxyde par l'hydrogène, et en pesant le métal. La réduction a lieu à une température inférieure au rouge sombre, et ne présente aucune difficulté.

Rhodium et fer. — Le procédé que nous venons d'indiquer pour le dosage du rhodium peut être appliqué, avec quelques modifications, lorsque la dissolution contient du fer.

On ajoute du carbonate de soude en excès; on évapore à sec, et on calcine le résidu jusqu'au rouge.

Digitized by Google

En traitant la matière par l'eau bouillante, après refroidissement, on dissout presque tous les sels alcalins; on obtient les oxydes de fer et de rhodium, ne retenant qu'une proportion très-faible de sels alcalins.

Après avoir lavé les oxydes aussi bien que possible, on les calcine, et on les soumet à l'action de l'hydrogène un peu au-dessus du rouge sombre.

On laisse refroidir dans l'hydrogène; on traite par l'acide chlorhydrique un peu étendu le mélange de fer et de rhodium métalliques. Le fer se dissout rapidement; le rhodium reste nettement insoluble. On pèse le rhodium à l'état métallique. Quant au fer, il faut le peroxyder, précipiter le peroxyde par l'ammoniaque, et peser le peroxyde après calcination.

Rhodium et zinc. — L'analyse d'un alliage de zinc et de rhodium peut être faite par diverses méthodes: la plus simple est la suivante :

On réduit l'alliage en poudre très-fine, on le place dans une nacelle préalablement pesée, dans un tube de porcelaine luté, disposé dans un four à réverbère. On fait arriver un courant de chlore sec, et on chauffe progressivement jusqu'au rouge, tant qu'il se dégage des vapeurs appréciables de chlorure de zinc.

Tout le zinc est expulsé à l'état de chlorure volatil; le rhodium reste dans la nacelle à l'état de chlorure fixe.

Lorsque le tube est refroidi, on chasse le chlore, on fait arriver un courant d'hydrogène pur et sec; on chauffe de nouveau au rouge. Le chlorure de rhodium est rapidement décomposé; on reconnaît que la décomposition est terminée à ce que l'hydrogène qui sort de l'appareil n'entraîne plus d'acide chlorhydrique. On laisse refroidir, et on pèse le rhodium à l'état métallique.

Le zinc est évalué par différence.

Le nombre obtenu pour le rhodium est probablement un peu faible; il y a perte appréciable de chlorure entraîné par le chlorure de zinc; on n'évite pas facilement l'entraînement partiel du rhodium très-divisé hors de la nacelle pendant la réduction du chlorure par l'hydrogène.

On doit donc obtenir pour le zinc un nombre trop fort.

Le même procédé d'analyse est applicable aux alliages de rhodium et d'étain : les résultats obtenus sont un peu plus certains,

Digitized by Google

parce que, le chlorure d'étain étant plus volatil que le chlorure de zinc, on n'est pas obligé de chauffer aussi fortement le tube de porcelaine dans lequel on fait arriver le chlore sec.

Rhodium, argent et or. — On a signalé, au Mexique, l'existence d'un minéral contenant du rhodium, de l'or et une faible proportion d'argent. Son analyse peut être faite de la manière suivante :

On passe à la coupelle un poids déterminé de l'alliage avec 4 parties d'argent et 2 parties de plomb. On lamine le bouton; on attaque par l'acide azotique, qui dissout seulement l'argent : on pèse ensemble l'or et le rhodium, et on évalue l'argent par différence.

On attaque par l'eau régale faible l'or et le rhodium qui n'ont pas été dissous par l'acide azotique. Le rhodium seul reste insoluble; on le pèse après calcination ; on évalue l'or par différence.

Ces opérations ne peuvent pas donner des résultats exacts : une quantité variable de rhodium se dissout dans l'acide azotique et dans l'eau régale, et en évaluant successivement l'argent et l'or par différence, on obtient pour ces deux métaux des nombres peut-être trop forts.

Il est donc nécessaire de vérifier les résultats obtenus, de chercher si les dissolutions acides contiennent du rhodium, et de peser les fractions du rhodium qui ont été dissoutes par les acides.

Liqueur azotique. — On précipite l'argent par l'acide chlorhydrique; le rhodium est entraîné en totalité dans la précipitation du chlorure d'argent; il est en quantité trop faible pour donner une coloration appréciable au précipité.

On soumet le chlorure d'argent à l'action de l'hydrogène pur et sec, à une température un peu supérieure au rouge sombre, inférieure à celle qui serait nécessaire pour la fusion de l'argent.

On obtient ainsi l'argent et le rhodium à l'état métallique, et non combinés. En les traitant par l'acide azotique faible, on dissout seulement l'argent : le rhodium reste assez nettement insoluble ; on le pèse s'il y a lieu.

Liqueur régale. — On évapore lentement à sec, en terminant l'évaporation dans un creuset de platine ; on adapte au creuset un couvercle percé d'un trou, dans lequel on engage un tube de platine communiquant avec un appareil à hydrogène.

Digitized by Google

On fait arriver le gaz pur et sec dans le creuset, et on chauffe un peu au-dessus du rouge sombre. On obtient ainsi l'or et le rhodium à l'état métallique, et non combinés.

En les traitant par l'eau régale très-faible, on dissout aisément l'or, en laissant le rhodium inattaqué. On pèse cette nouvelle fraction du rhodium.

On retranche ensuite des nombres primitivement obtenus par différence, pour l'argent et pour l'or, les deux poids donnés par ces opérations ; on les ajoute au contraire au poids du rhodium qui est resté indissous dans les acides.

Remarque. — L'analyse est beaucoup plus simple lorsque le minéral ne contient pas d'argent.

On dissout l'alliage d'or et de rhodium dans l'eau régale, on évapore lentement à sec ; on traite le résidu par l'hydrogène ; on dissout l'or par l'eau régale très-faible, on pèse le rhodium indissous ; l'or est évalué par différence.

Digitized by Google

CHAPITRE XXVI.

IRIDIUM. $Ir = 1232$.

L'iridium fondu est d'un blanc grisâtre : il a presque la couleur et l'éclat de l'acier poli. Sa texture est cristalline, sa dureté très-grande : on ne parvient pas à le travailler au marteau au-dessous du rouge blanc ; sa densité est de 21,15. Il est très-difficilement fusible au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène ; il n'est pas sensiblement volatil.

Il ne s'oxyde pas à l'air ; il est inattaquable par les acides.

On obtient l'iridium très-divisé sous forme de *mousse* ou d'*éponge*, en décomposant par l'hydrogène à une température peu élevée, ou par la chaleur seule, un oxyde, un chlorure, ou un sel d'iridium. On peut agglomérer fortement le métal en le comprimant au rouge blanc : il est alors en masses un peu spongieuses, prenant de l'éclat par le frottement. Sa densité est de 15,50 à 15,68. Il ne se laisse travailler qu'avec la plus grande difficulté, même au rouge blanc.

Il n'est pas attaqué par l'acide azotique, par l'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique ; mais il se dissout lentement dans l'eau régale.

Chauffé au rouge au contact de l'air, l'iridium très-divisé s'oxyde avec quelque rapidité. Il est complétement et rapidement oxydé lorsqu'on le chauffe au rouge avec les alcalis caustiques, avec les azotates alcalins. Il s'oxyde également lorsqu'on le chauffe jusqu'au rouge avec du bisulfate de potasse ; mais il ne se forme pas de composé soluble dans l'eau.

L'iridium très-divisé est attaqué, à l'aide de la chaleur, par le chlore, par le soufre, par le phosphore.

Iridium et oxygène. L'iridium forme avec l'oxygène quatre composés : le *protoxyde*, IrO ; le *sesquioxyde*, Ir^2O^3 ; le *peroxyde*, IrO^2 ; l'*acide iridique*, IrO^3. Les propriétés de ces diverses combinaisons ne sont pas très-bien étudiées.

Les oxydes sont tous réduits par l'hydrogène à une tempéra-

Digitized by Google

ture peu élevée; ils sont réduits également avec facilité par le charbon et par tous les corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène.

On n'obtient que difficilement un sulfure de composition définie en chauffant de l'iridium avec du soufre dans un creuset de porcelaine. On produit au contraire avec facilité le sulfure Ir^2S^3 en faisant passer du soufre en vapeur sur de l'iridium très-divisé, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Iridium et soufre.

Par voie humide, en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès dans des dissolutions contenant des oxydes ou des chlorures, on obtient des précipités d'un brun plus ou moins foncé. Ces précipités sont des sulfures dont la composition correspond probablement à celle des oxydes ou des chlorures.

Ils sont notablement solubles dans l'eau, dans l'acide azotique étendu et froid, dans les sulfures alcalins, dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Ils s'altèrent rapidement lorsqu'on les fait sécher au contact de l'air. Ces propriétés rendent leur étude très-difficile.

Ces sulfures, desséchés sous la cloche de la machine pneumatique, mélangés avec un peu de soufre et chauffés jusqu'au rouge dans un creuset de porcelaine, à l'abri du contact de l'air, donnent comme résidu fixe de la calcination le sulfure Ir^2S^3.

Ce sulfure est à texture cristalline ; son aspect est analogue à celui de la galène ; il est décomposé par la chaleur, mais seulement au rouge blanc : on n'enlève les dernières traces de soufre à l'iridium qu'en faisant chauffer le sulfure au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

Le sulfure obtenu par voie sèche est inattaquable par les acides non oxydants, et même par l'acide azotique étendu : l'acide azotique concentré et l'eau régale l'attaquent aisément. Il ne se dissout pas dans l'eau ; il est presque insoluble dans le sulfhydrate et dans les sulfures alcalins.

Il contient :

Iridium	80,34
Soufre	19,66
	100,00

Plusieurs chimistes admettent l'existence de quatre composés de l'iridium et du chlore, répondant aux formules : $IrCl$; Ir^2Cl^3 ; $IrCl^2$; $IrCl^3$. Mais le protochlorure et le trichlorure paraissent Iridium et chlore.

Digitized by Google

être d'une préparation très-délicate ; ils ne se produisent pas dans les opérations analytiques ; nous insisterons seulement sur le sesquichlorure, sur le bichlorure, et sur les composés qu'ils forment avec les chlorures alcalins.

Protochlorure, $IrCl$. — On obtient ce chlorure en décomposant progressivement par la chaleur le sesquichlorure d'iridium, ou bien en faisant arriver un courant très-lent de chlore desséché sur de l'iridium métallique très-divisé, chauffé un peu au-dessus du rouge sombre.

Il est d'un brun verdâtre ou d'un vert olive ; insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique. La dissolution acide ne contient, après quelques heures, que du sesquichlorure. Le protochlorure n'a pas encore été combiné avec les chlorures alcalins.

Sesquichlorure, Ir^2Cl^3. — Le sesquichlorure peut être obtenu par l'action du chlore sec sur l'iridium très-divisé, chauffé au rouge sombre ; mais ce mode de préparation donne difficilement le sesquichlorure tout à fait pur ; ce composé commence à perdre du chlore à une température très-peu plus élevée que celle à laquelle il se produit.

On l'obtient encore en traitant par l'acide chlorhydrique le sesquioxyde d'iridium convenablement purifié, en évaporant à sec la liqueur acide, et en chauffant doucement le résidu de l'évaporation.

Il est d'un brun très-foncé, décomposable par la chaleur ; il commence à perdre du chlore au rouge sombre, mais il n'est entièrement décomposé qu'au rouge vif.

Il est soluble dans l'eau ; la dissolution est d'un brun jaunâtre ; elle paraît noire lorsqu'elle est très-concentrée. Les alcalis fixes ne décomposent que très-incomplétement le chlorure solide ; la liqueur est d'abord colorée au rouge ; elle devient ensuite violette, et enfin d'un beau bleu. La liqueur bleue, traitée par un acide, laisse déposer de l'oxyde d'iridium bleu.

Le chlorure d'iridium se combine avec les chlorures alcalins, avec le chlorhydrate d'ammoniaque, et avec un grand nombre de chlorures métalliques.

Le chlorure double de potassium et d'iridium est soluble dans l'eau : la dissolution est d'un vert olive, avec des reflets pourpres ; on peut l'évaporer à sec sans que le chlorure double soit décom-

Digitized by Google

posé. Par évaporation lente on obtient des cristaux d'un vert foncé, dont la composition est représentée par la formule $Ir^2Cl^3 + 3KCl + 6HO$. Dans l'air sec et à la température de 100 degrés, ils perdent leur eau de cristallisation, et se transforment en une poudre verte, entièrement soluble dans l'eau. Les cristaux ne se dissolvent pas dans l'alcool à 0,84.

Le chlorure double d'iridium et de sodium est analogue au précédent : il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool à 0,84. Sa dissolution dans l'eau donne par évaporation lente des cristaux d'un vert foncé, dont la composition se rapporte à la formule $Ir^2Cl^3 + 3NaCl + 24HO$.

Le chlorure double ammoniacal a une composition analogue ; les cristaux ne contiennent que 3 équivalents d'eau. Il est soluble dans l'eau, qu'il colore en vert foncé ; il est presque insoluble dans l'alcool à 0,84.

Le chlorure double d'iridium et d'argent, $Ir^2Cl^3 + 3AgCl$, est blanc, très-lourd, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu.

Bichlorure d'iridium, $IrCl^2$. — On prépare ce chlorure en traitant par l'acide chlorhydrique l'oxyde d'iridium hydraté ; on obtient une dissolution d'un très-beau bleu, qui devient d'un brun rouge lorsqu'on la fait chauffer. On admet que cette dissolution renferme le chlorure $IrCl^2$.

Lorsqu'on évapore la dissolution très-lentement et à une température peu élevée, le chlorure n'est pas décomposé ; le résidu brun, traité par l'eau, se dissout en totalité. Si, au contraire, l'évaporation est conduite un peu rapidement, et à une température voisine de 100 degrés, il y a dégagement de chlore, le résidu contient une assez forte proportion de sesquichlorure.

Le chlorure d'iridium, $IrCl^3$, se combine facilement avec les chlorures alcalins, avec le sel ammoniac, et avec plusieurs chlorures métalliques.

Le chlorure double d'iridium et de potassium $IrCl^3 + KCl$, est en petits cristaux octaédriques, d'un rouge très-foncé ; il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante. La dissolution est rouge lorsqu'elle est un peu concentrée, et jaune lorsqu'elle est étendue. Le chlorure est insoluble dans l'alcool à 0,84.

Tous les corps un peu avides d'oxygène ou de chlore ramè-

Digitized by Google

nent promptement le bichlorure d'iridium à l'état de sesquichlorure. L'ammoniaque et la potasse produisent la même décomposition partielle.

Le chlorure double d'iridium et de sodium, $IrCl^2 + NaCl + 6HO$, est d'un brun très-foncé, soluble dans l'eau ; la dissolution est d'un brun rouge. Il est peu soluble dans l'alcool.

Le chlorure double d'iridium et d'ammonium, $IrCl^2 + AzH^4Cl$, est en cristaux octaédriques, d'un rouge très-foncé ; il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool à 0,84. Il est facilement décomposé par la chaleur : chauffé au rouge, il laisse comme résidu fixe 44,30 pour 100 d'iridium très-divisé.

Le chlorure double d'iridium et d'argent, $IrCl^2 + AgCl$, est bleu, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu ; il est peu stable, et il devient promptement blanc en se transformant en chlorure double contenant le sesquichlorure Ir^2Cl^6.

Perchlorure, $IrCl^3$.—L'existence de ce composé n'est pas admise par tous les chimistes. Il est noir, déliquescent, très-soluble dans l'eau ; la dissolution est noire. Il paraît se combiner avec les chlorures alcalins, et former des chlorures doubles, solubles dans l'eau et même dans l'alcool.

Le chlorure simple et les chlorures doubles sont peu stables ; ils laissent dégager du chlore lorsqu'on les chauffe à 100 degrés.

Iridium et iode. Une seule combinaison de l'iridium et de l'iode présente quelque intérêt, c'est l'iodure $IrIo^2$, qu'on obtient aisément par double décomposition. Il est pulvérulent, noir, insoluble dans l'eau et même dans les acides. Il est décomposé par la chaleur, et laisse comme résidu l'iridium métallique très-divisé.

Alliages. L'iridium a beaucoup d'affinité pour plusieurs métaux, notamment pour le plomb, le cuivre, l'étain, l'argent, l'or, le platine, l'osmium. Par sa combinaison avec les métaux attaquables par les acides, l'iridium acquiert la propriété de se dissoudre dans l'eau régale ; mais il n'est jamais dissous par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique : il rend au contraire difficilement solubles dans ces acides les métaux avec lesquels il est combiné.

L'alliage de cuivre et d'iridium contenant 80 pour 100 de cuivre est presque blanc, très-dur, malléable, fusible au rouge blanc. Il se dissout entièrement dans l'eau régale ; l'acide azotique ne dissout qu'une partie du cuivre.

Digitized by Google

L'alliage d'iridium et de plomb, renfermant 12 pour 100 d'iridium n'est fusible qu'au blanc ; l'acide azotique lui enlève à peu près la totalité du plomb. Lorsqu'on passe l'iridium à la coupelle avec du plomb, à la température la plus élevée qu'on puisse produire sous le moufle, on obtient de l'iridium un peu aggloméré, retenant encore une proportion très-appréciable de plomb. On ne sépare les dernières parties du plomb qu'en coupellant sur de la chaux, au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

L'alliage d'iridium et d'étain, contenant de 54 à 55 pour 100 d'étain ($IrSn^2$) est blanc et très-dur ; on peut l'obtenir en cristaux cubiques très-brillants. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique ; il se dissout difficilement dans l'eau régale.

Les alliages d'iridium et de platine, obtenus par fusion au chalumeau, sont rigides, très-durs, malléables lorsque la proportion de l'iridium ne dépasse pas 15 pour 100. Ils sont à peine attaqués par l'eau régale concentrée.

§ 1. — Combinaisons de l'iridium avec l'oxygène.

Les composés les mieux étudiés de l'iridium avec l'oxygène sont le sesquioxyde et le bioxyde ; l'acide iridique n'a pas été isolé, et l'existence du protoxyde est mise en doute par divers chimistes. Nous ne pourrons donner que peu de détails sur ces composés.

Protoxyde d'iridium, IrO. — On peut obtenir le protoxyde anhydre et hydraté.

On a l'oxyde anhydre, en traitant le protochlorure par une dissolution concentrée de potasse caustique, à la température de l'ébullition. On obtient l'hydrate en décomposant le protochlorure par le carbonate de soude.

L'oxyde anhydre est pulvérulent, noir, et insoluble dans les acides.

L'hydrate est d'un gris verdâtre ; il se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique. Les dissolutions sont vertes, mais peu stables, et après un temps assez court elles contiennent l'iridium à l'état de sesquioxyde.

L'hydrate est un peu soluble dans les alcalis ; mais le protoxyde

Digitized by Google

se transforme en sesquioxyde encore plus rapidement qu'en présence des acides. Les seuls composés un peu stables formés par le protoxyde d'iridium sont les sulfites doubles; leurs propriétés n'ont pas d'intérêt au point de vue des analyses.

Le protoxyde d'iridium doit contenir :

Iridium	92,49
Oxygène	7,51
	100,00

Sesquioxyde d'iridium, Ir^2O^3. — Cet oxyde est d'un noir bleuâtre, et pulvérulent; il est entièrement décomposé par la chaleur, mais il ne commence à perdre de l'oxygène qu'au-dessus du rouge. Il est inattaquable par les acides et par les alcalis; il n'est même pas sensiblement attaqué lorsqu'on le fait chauffer pendant longtemps avec un grand excès de bisulfate de potasse.

En raison de ces propriétés, on l'obtient aisément à l'état de pureté : on fait chauffer jusqu'à fusion un mélange de chlorure double d'iridium et de potassium avec du carbonate de soude, dans une atmosphère d'acide carbonique; après refroidissement, on traite par l'eau bouillante : le résidu est l'oxyde d'iridium retenant une petite quantité d'alcali; on le purifie en le lavant avec de l'eau acidulée, et en terminant par des lavages à l'eau pure.

Le sesquioxyde d'iridium forme un hydrate gélatineux, d'un vert pâle, très-altérable à l'air, facilement soluble dans les acides et dans les alcalis.

On obtient cet hydrate par les opérations suivantes :

On ajoute de la potasse en excès à une dissolution un peu concentrée de sesquichlorure d'iridium et de potassium; on fait chauffer jusqu'à ce que la liqueur prenne une couleur jaune; on sature progressivement l'alcali par un acide étendu.

Il se forme un précipité d'un blanc verdâtre, qui est l'hydrate de sesquioxyde; on le lave avec de l'eau récemment bouillie et en évitant le contact de l'air; on le sèche ensuite sous la cloche de la machine pneumatique.

L'hydrate desséché est soluble dans les acides, mais il ne se dissout pas en quantité notable dans les dissolutions alcalines.

Lorsque le contact de l'air ou de l'eau aérée n'est pas complétement évité pendant les lavages de l'hydrate et pendant la dessiccation, l'hydrate absorbe l'oxygène; il devient d'abord d'un bleu

Digitized by Google

de plus en plus foncé, et ensuite d'un bleu presque noir, en se transformant en hydrate de bioxyde. La même transformation a lieu en présence des acides et des alcalis.

Le sesquioxyde d'iridium contient :

Iridium	89,15
Oxygène	10,85
	100,00

Bioxyde d'iridium, IrO^2. — On prépare difficilement le bioxyde anhydre ou hydraté.

On obtient l'hydrate en décomposant par la potasse, à la température de l'ébullition, le bichlorure double d'iridium et de potassium, et en lavant longtemps le précipité qui est produit. Après des lavages très-prolongés, il retient encore de 3 à 4 pour 100 d'alcali.

L'oxyde anhydre ne peut être obtenu que par la calcination modérée de l'hydrate dans une atmosphère d'acide carbonique. La matière pulvérulente, noire, obtenue par calcination, renferme quelques centièmes d'alcalis; elle paraît contenir un peu moins d'oxygène que ne l'exigerait la formule IrO^2.

L'oxyde anhydre est insoluble dans les acides et dans les dissolutions alcalines. L'hydrate est très-volumineux et gélatineux, d'un bleu très-foncé; il ne se dissout pas dans les dissolutions alcalines; il est insoluble dans les acides azotique et sulfurique étendus. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique; la liqueur est colorée en bleu ; elle change peu à peu de couleur et devient d'un brun rouge, en passant par le vert foncé.

Le bioxyde d'iridium, IrO^2, doit contenir :

Iridium	86,03
Oxygène	13,97
	100,00

On admet que l'hydrate correspond à la formule, IrO^2+2HO; mais sa composition n'a pas pu être déterminée avec exactitude.

Acide iridique, IrO^3. — Cet acide n'a pas encore été isolé; on l'obtient combiné avec la potasse en faisant chauffer au creuset d'argent 1 partie d'iridium très-divisé avec 5 ou 6 parties d'a-

Digitized by Google

zotate de potasse. La masse homogène obtenue est d'un vert très-foncé; traitée par l'eau, elle se dissout seulement en partie. La dissolution est colorée en bleu foncé; elle paraît contenir de l'iridiate basique de potasse; la partie insoluble, à texture cristalline, est presque noire; elle doit être de l'iridiate acide de potasse.

La dissolution et la partie insoluble dégagent du chlore quand on les traite par l'acide chlorhydrique; les liqueurs contiennent le chlorure $IrCl^3$, combiné avec le chlorure de potassium.

L'acide iridique IrO^3 doit contenir :

Iridium	80,42
Oxygène	19,58
	100,00

DISSOLUTIONS CONTENANT DE L'IRIDIUM.

On peut obtenir l'iridium dans des dissolutions de couleurs très-diverses. Il n'est pas utile d'exposer ici les caractères généraux de ces dissolutions; dans les opérations analytiques, on ne doit traiter que la dissolution de l'iridium dans l'eau régale, qui contient le chlorure $IrCl^3$, ou bien la dissolution du chlorure double d'iridium et de sodium, renfermant le même chlorure $IrCl^3$. Nous prendrons pour exemple la liqueur régale faiblement acide.

La potasse en dissolution un peu concentrée, ajoutée progressivement, produit d'abord un précipité, d'un brun rouge, de chlorure double d'iridium et de potassium; le précipité se redissout dans un excès de réactif; la liqueur prend une coloration verte; elle contient alors le métal à l'état de sesquichlorure, combiné avec le chlorure de potassium.

Lorsqu'on porte la liqueur alcaline à l'ébullition, elle se décolore lentement; elle prend ensuite une couleur rose et violette; elle laisse enfin déposer un précipité bleu, gélatineux et volumineux, d'oxyde d'iridium hydraté.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la liqueur alcaline chauffée à 100 degrés au moment où elle a perdu sa coloration verte, il se produit rapidement un précipité noir d'iridium métallique. L'alcool ne produit pas cette action réductrice à la température ordinaire.

L'ammoniaque employée en grand excès ne produit à froid

Digitized by Google

qu'un précipité brun très-faible; la liqueur devient promptement incolore. Lorsqu'on fait chauffer à l'ébullition, jusqu'à ce que l'ammoniaque en excès soit expulsée, la liqueur prend peu à peu une coloration bleue, et laisse enfin déposer de l'oxyde bleu hydraté.

Le carbonate de potasse produit d'abord un précipité d'un brun rouge, qui se redissout lentement ; la liqueur alcaline est à peine colorée. En faisant chauffer à l'ébullition, on ne détermine ordinairement la formation d'aucun précipité; la liqueur se colore faiblement en bleu. En évaporant à sec et en traitant le résidu par l'eau, on laisse insoluble une petite quantité d'hydrate bleu. La liqueur est faiblement colorée; elle prend une teinte bleue plus prononcée lorsqu'on fait chauffer longtemps à l'ébullition.

Le carbonate de soude se comporte à peu près comme le carbonate de potasse.

Le carbonate d'ammoniaque produit d'abord un précipité brun, qui se redissout lentement. La liqueur est incolore; elle ne prend pas une teinte bleue lorsqu'on la fait chauffer pendant longtemps à l'ébullition ; il ne se forme pas de précipité bleu.

Le phosphate de soude ne produit aucun précipité dans la liqueur acide. La liqueur se décolore lentement lorsqu'on a neutralisé les acides par le carbonate de soude. Si on fait chauffer à l'ébullition la liqueur neutre ou très-faiblement alcaline, il se forme assez promptement un précipité bleu ; la liqueur reste assez fortement colorée en bleu.

Le borax ne paraît pas exercer d'action appréciable à froid : à l'ébullition, il produit d'abord la décoloration de la liqueur, et ensuite sa coloration en bleu ; il ne se forme pas de précipité.

L'acide oxalique est sans action à froid : par une ébullition longtemps prolongée, il produit la décoloration de la liqueur ; il ne se forme pas de précipité.

Le formiate de soude employé en excès, et à la température de 100 degrés, détermine la réduction lente du chlorure ; il se forme un précipité noir d'iridium métallique très-divisé.

Le sulfate de protoxyde de fer et le protochlorure d'étain ne précipitent pas d'iridium métallique.

Le prussiate jaune décolore immédiatement la liqueur, mais ne produit pas de précipité. Le prussiate rouge est sans action.

L'azotate d'oxydule de mercure produit un précipité brun.

Digitized by Google

L'azotate d'argent donne un précipité bleu de chlorure double d'iridium et d'argent. Le précipité devient assez rapidement blanc, en se transformant en une autre combinaison du chlorure d'argent avec le sesquichlorure d'iridium.

L'acide sulfureux ne produit aucun précipité ; lorsqu'il est en excès suffisant, la liqueur prend une coloration d'un brun jaunâtre; lorsque l'acide est en faible proportion, la dissolution est presque entièrement décolorée.

L'hydrogène sulfuré ne produit d'abord que la décoloration de la liqueur. Après un temps très-long, il se forme un précipité de sulfure d'iridium; mais la précipitation est incomplète : la liqueur retient toujours une portion très-notable du métal. L'addition de sel ammoniac rend le sulfure d'iridium à peu près nettement insoluble.

Lorsqu'on verse du sulfhydrate d'ammoniaque, après avoir saturé les acides libres par le carbonate de soude, il se forme un précipité brun de sulfure d'iridium, entièrement soluble dans un grand excès de réactif. En décomposant le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu, on détermine la formation d'un précipité brun. La réaction manque de netteté; l'iridium n'est pas précipité complétement à l'état de sulfure.

Le zinc ne précipite que partiellement l'iridium à l'état métallique; il n'y a pas de réduction lorsque la liqueur proposée contient une forte proportion d'acide azotique.

§ 2. — Dosage de l'iridium.

Nous insisterons fort peu sur le dosage de l'iridium, réservant pour un chapitre spécial tout ce qui est relatif à l'analyse des minerais de platine. Nous n'examinerons maintenant que la détermination de l'iridium dissous dans l'eau régale, ou se trouvant dans une dissolution à l'état de chlorure double d'iridium et de sodium.

Dissolution régale. — On ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique en faible excès et du chlorure de potassium; on évapore à une douce température, en ajoutant de l'acide chlorhydrique

Digitized by Google

jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs rutilantes. On verse un volume assez grand d'alcool fort, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures.

L'iridium est alors assez nettement précipité à l'état de chlorure double d'iridium et de potassium ; le composé est mélangé de chlorure de potassium, car ce chlorure n'est pas très-soluble dans l'alcool. On lave le précipité avec de l'alcool, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre.

On fait sécher à 100 degrés ; on sépare autant que possible le précipité du papier ; on brûle ce dernier dans une capsule de platine ; on réunit les cendres au précipité, et on calcine au rouge dans une nacelle de platine, dans un courant d'hydrogène pur et sec. On traite la matière par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure alcalin ; on pèse l'iridium métallique.

On doit obtenir pour l'iridium un nombre trop faible, car il est difficile d'éviter des pertes appréciables, pendant la calcination du chlorure double et pendant la séparation de l'iridium amené à l'état métallique et du chlorure alcalin. Cette séparation exige, en effet, une filtration et une nouvelle calcination du filtre ; l'iridium très-divisé est facilement entraîné par les gaz que produit la combustion du papier.

D'un autre côté, on est exposé à commettre une erreur de sens contraire ; l'iridium absorbe un peu d'oxygène pendant la combustion du filtre ; l'augmentation de poids qui en résulte est tellement faible qu'on peut la négliger : elle ne compense même pas les pertes qui sont faites dans les autres opérations.

Il est, du reste, très-facile d'amener l'iridium entièrement à l'état métallique, en soumettant ce métal calciné à l'action de l'hydrogène, au rouge sombre.

La réduction de l'oxyde se fait avec rapidité ; mais cette opération n'est que bien rarement utile.

On peut simplifier le dosage en employant le sel ammoniac, au lieu du chlorure de potassium, pour la précipitation de l'iridium à l'état de chlorure double, insoluble dans l'alcool.

Le précipité, calciné dans un courant d'hydrogène, donne comme seul résidu fixe l'iridium métallique.

Les opérations sont plus simples, mais elles ne donnent pas un résultat notablement plus exact.

Le chlorure double d'iridium et d'ammonium est un peu moins

Digitized by Google

nettement insoluble dans l'alcool, que le chlorure double formé par le chlorure de potassium ; dans la calcination, il y a toujours entraînement partiel de l'iridium très-divisé par les vapeurs de sel ammoniac.

Dissolution contenant le chlorure double d'iridium et de sodium. — On peut encore précipiter l'iridium à l'état de chlorure double insoluble dans l'alcool, soit par le chlorure de potassium, soit par le sel ammoniac ; les lavages du précipité sont un peu plus longs que dans le cas où la dissolution proposée ne renferme pas de chlorure de sodium. Les opérations doivent être conduites comme nous venons de l'exposer.

On peut encore effectuer le dosage de la manière suivante :

On ajoute à la dissolution un assez grand excès de carbonate de soude ; on évapore à siccité, en terminant l'évaporation dans un creuset de platine ; on fait chauffer au rouge jusqu'à fusion parfaite des matières contenues dans le creuset. Après refroidissement, on traite par l'eau bouillante, qui laisse insoluble l'oxyde d'iridium, retenant une faible proportion d'alcali.

On purifie l'oxyde en le traitant par un acide étendu ; on le lave de nouveau à l'eau bouillante ; on le fait sécher, et on le fait chauffer au rouge sombre dans un courant d'hydrogène pur et sec. On pèse l'iridium à l'état métallique.

Digitized by Google

CHAPITRE XXVII.

RUTHÉNIUM. $Ru = 652$.

Le ruthénium provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène est à peine aggloméré; il est en petits fragments anguleux, d'un gris clair, ayant un faible éclat métallique; leur densité est de 8,60. On ne parvient à fondre le ruthénium au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène qu'en opérant sur un poids très-faible de métal. Le bouton obtenu roche par refroidissement; il est recouvert d'une couche d'oxyde.

Le ruthénium fondu est très-dur et très-aigre, sa densité est de 11,40.

Le ruthénium chauffé au rouge au contact de l'air s'oxyde avec rapidité; il est inattaquable par les acides; l'eau régale concentrée, agissant sur le métal très-divisé, n'en dissout qu'une très-faible quantité.

Les dissolutions alcalines sont sans action sur le ruthénium. Par voie sèche, le métal est attaqué promptement par les alcalis caustiques et par les mélanges d'alcalis et d'azotates ou de chlorates alcalins.

Ruthénium et oxygène.

Les combinaisons du ruthénium avec l'oxygène sont analogues à celles de l'iridium pour leurs compositions et pour leurs propriétés. On admet quatre composés : le *protoxyde*, RuO; le *sesquioxyde*, Ru^2O^3; le *bioxyde*, RuO^2; l'*acide ruthénique*, RuO^3. L'acide n'a été obtenu qu'en combinaison avec les alcalis; les trois oxydes ont été isolés; ils ne sont pas décomposés par la chaleur seule; ils sont réduits par l'hydrogène et par le charbon à une température voisine du rouge sombre.

Ruthénium et soufre.

Les combinaisons du ruthénium avec le soufre n'ont pas encore été bien étudiées. Lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès dans une dissolution de ruthénium, on obtient un précipité d'un brun foncé, qui paraît être un sulfure de ruthénium, mélangé d'une certaine quantité de soufre libre; il n'est pas certain que sa composition réponde à celle de l'oxyde ou du chlorure contenu dans la dissolution.

Digitized by Google

Les divers précipités qu'on obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré ne sont pas nettement insolubles dans l'eau ; ils s'altèrent assez promptement lorsqu'on les fait sécher au contact de l'air; ils sont peu solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque. L'acide azotique et l'eau régale les dissolvent très-rapidement.

On peut obtenir un sulfure de composition définie, répondant à la formule Ru^2S^3, en opérant de la manière suivante :

On fait sécher, autant que possible à l'abri du contact de l'air, le précipité de sulfure produit par l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de ruthénium ; on mélange la matière avec la moitié de son volume de soufre pulvérisé ; on fait chauffer au rouge sombre dans un creuset de porcelaine, en prenant les mêmes précautions que s'il s'agissait de produire le protosulfure de cuivre.

Le sulfure est d'un brun foncé, presque noir ; il est à peu près infusible. Chauffé au contact de l'air, il s'oxyde très-rapidement : le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, l'iridium reste à l'état d'oxyde RuO^2. Le sulfure est insoluble dans l'eau et dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'acide azotique fumant l'attaque vivement : il y a dégagement de vapeurs rutilantes et projections.

Le sulfure Ru^2S^3 contient :

Ruthénium	68,60
Soufre	31,40
	100,00

Ruthénium et chlore.

Le ruthénium très-divisé se combine directement avec le chlore; on connaît trois chlorures : leurs compositions sont représentées par les formules $RuCl$, Ru^2Cl^3, $RuCl^3$. Le bichlorure et le sesquichlorure se combinent avec les chlorures alcalins et avec plusieurs autres chlorures métalliques.

Protochlorure $RuCl$. — On obtient le protochlorure en chauffant le ruthénium très-divisé dans un courant de chlore sec. Il se produit en même temps du protochlorure et du sesquichlorure; ce dernier est entraîné par le chlore sous forme de vapeurs d'un brun jaunâtre ; le protochlorure est fixe, il reste mélangé avec une petite quantité de métal.

Pour obtenir le protochlorure pur, il faut pulvériser la matière

Digitized by Google

donnée par la première opération, et la soumettre de nouveau pendant plusieurs heures à l'action du chlore sec, au rouge sombre.

Le protochlorure est pulvérulent, noir, insoluble dans l'eau et dans les acides. Il n'est que très-incomplétement décomposé par les dissolutions alcalines.

Sesquichlorure Ru^2Cl^3 — On obtient ce chlorure en traitant l'oxyde noir de ruthénium par l'acide chlorhydrique et en évaporant la dissolution à une température peu élevée. Le résidu de l'évaporation est brun, très-hygrométrique, soluble dans l'eau et dans l'alcool; les dissolutions sont colorées en jaune orangé.

La dissolution dans l'eau, chauffée longtemps à l'ébullition, laisse déposer du sesquioxyde de ruthénium. Traitée par l'hydrogène sulfuré, elle devient d'un très-beau bleu, et il y a en même temps précipitation partielle du ruthénium à l'état de sulfure. La liqueur bleue contient peut-être du protochlorure, mais le fait est difficile à constater; par évaporation lente elle donne du sesquichlorure.

Le sesquichlorure se combine avec les chlorures alcalins et avec le sel ammoniac.

Le chlorure double de ruthénium et de potassium, $Ru^2Cl^3 + 2KCl$, est pulvérulent, d'un brun violacé, presque insoluble dans l'eau froide, insoluble dans une dissolution un peu concentrée de sel ammoniac, et dans l'alcool.

L'insolubilité dans l'alcool n'est pas toujours très-nette lorsque la liqueur alcoolique contient divers chlorures, notamment du chlorure de potassium.

L'eau bouillante décompose partiellement le chlorure double; il se produit un souschlorure peu soluble, d'un brun presque noir; la liqueur reste colorée en noir; cette décomposition n'a pas lieu en présence de l'acide chlorhydrique en excès.

Chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, le sel double se décompose en ruthénium métallique et en chlorure alcalin.

Le chlorure double de ruthénium et de sodium est soluble dans l'eau et même dans l'alcool.

Le chlorure double de ruthénium et d'ammonium, $Ru^2Cl^3 + 2AzH^4Cl$, est peu soluble dans l'eau froide, et presque nettement insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe au rouge

Digitized by Google

dans une atmosphère non oxydante, il laisse comme seule matière fixe le ruthénium métallique (32,70 pour 100).

Bichlorure $RuCl^2$. — Ce composé n'a pas été isolé : on ne le connaît qu'en combinaison avec le chlorure de potassium ; la préparation du chlorure double est même fort compliquée.

Le chlorure double, $RuCl^2+KCl$, est d'un brun rouge, soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool, très-peu soluble dans une dissolution concentrée de sel ammoniac. La dissolution dans l'eau a la même couleur rouge que la dissolution de chlorure double de rhodium et de potassium.

Alliages. Le ruthénium paraît avoir beaucoup d'affinité pour plusieurs métaux, notamment pour le zinc et pour l'étain. En se combinant avec les métaux facilement attaquables par les acides, le ruthénium acquiert la faculté de se dissoudre en totalité dans l'eau régale ; mais il enlève, au moins en partie, aux métaux combinés leur solubilité dans l'acide chlorhydrique.

Ainsi, l'alliage d'étain et de ruthénium contenant 69 pour 100 d'étain n'est pas sensiblement attaqué par l'acide chlorhydrique. On l'obtient en fondant le ruthénium avec 10 ou 15 fois son poids d'étain ; on sépare l'alliage de l'étain libre en dissolvant ce métal par l'acide chlorhydrique un peu concentré.

§ 1. — Combinaisons du ruthénium avec l'oxygène.

Protoxyde RuO. — On obtient le protoxyde de ruthénium en décomposant le chlorure correspondant par le carbonate de soude. On mélange intimement 1 partie de protochlorure avec 3 parties de carbonate alcalin ; on fait chauffer très-fortement dans une atmosphère d'acide carbonique ; après refroidissement, on traite par l'eau bouillante. Le protoxyde reste insoluble sous forme d'une poudre d'un brun presque noir.

Le protoxyde n'est pas attaqué par les acides ; chauffé longtemps au contact de l'air il absorbe de l'oxygène ; mais il est très-difficile de le faire passer en totalité à l'état de sesquioxyde.

Le protoxyde contient :

Ruthénium	86,83
Oxygène	13,17
	100,00

Digitized by Google

Sesquioxyde Ru^2O^3. — On connaît le sesquioxyde à l'état anhydre et à l'état d'hydrate.

On produit l'oxyde anhydre en chauffant très-longtemps au contact de l'air le ruthénium métallique très-divisé. Il est d'un brun bleuâtre, insoluble dans l'eau et dans les acides.

L'oxyde hydraté peut être obtenu en traitant le sesquichlorure par les alcalis fixes ou par les carbonates alcalins. Le précipité d'un brun foncé que produisent ces réacifs, lavé longtemps à l'eau bouillante, retient encore une assez forte proportion d'alcali. on pourrait peut-être obtenir l'hydrate pur, en faisant sécher à 100 degrés le précipité bien lavé, et en recommençant les lavages à l'eau bouillante.

La composition de l'hydrate paraît se rapporter à la formule Ru^2O^3+3HO. L'hydrate est soluble dans les acides; les dissolutions sont colorées en jaune orangé. Il ne se dissout pas dans les liqueurs alcalines.

Le sesquioxyde anhydre contient :

Ruthénium	81,30
Oxygène	18,70
	100,00

Bioxyde RuO^2. — On obtient le bioxyde anhydre par grillage prolongé d'un sulfure de ruthénium; l'oxyde est d'un gris foncé; il a un éclat presque métallique; il est insoluble dans les acides et dans les dissolutions alcalines.

Le bioxyde peut se combiner avec l'eau; mais il est impossible d'obtenir l'oxyde hydraté à peu près pur, en raison de ses affinités pour les acides et pour les alcalis.

Lorsqu'on verse peu à peu de la potasse en dissolution étendue dans une liqueur contenant du bichlorure de ruthénium, il se produit d'abord un précipité brun, gélatineux et volumineux, qui se redissout ensuite dès que l'alcali est en excès.

Le précipité brun, bien lavé par décantations, retient plusieurs centièmes de son poids d'alcali; on doit le considérer comme une combinaison hydratée de l'oxyde de ruthénium avec la potasse. Il se dissout rapidement dans les acides étendus; les dissolutions sont jaunes; elles deviennent d'un rouge pâle par concentration.

Digitized by Google

Le bioxyde de ruthénium contient :

Ruthénium	76,52
Oxygène	23,48
	100,00

Acide ruthénique RuO^3. — Cet acide n'a pas été isolé; il paraît être peu stable, même en combinaison avec les alcalis.

On obtient le ruthéniate de potasse en dissolution, en faisant fondre au creuset d'argent le ruthénium très-divisé avec de la potasse et de l'azotate de potasse, et en traitant par l'eau la matière fondue.

La dissolution est d'un jaune orangé; elle laisse se dégager de l'oxygène lorsqu'on la concentre par évaporation. Elle détruit les substances organiques avec autant d'énergie que l'azotate d'argent.

L'acide ruthénique doit contenir :

Ruthénium	68,49
Oxygène	31,51
	100,00

SELS DE RUTHÉNIUM.

Les sels de ruthénium ont été peu étudiés jusqu'à présent, en raison de la rareté du métal, et de la difficulté qu'on éprouve à extraire le ruthénium pur des minerais de platine.

Nous exposerons seulement les principaux caractères de la dissolution du sesquichlorure de ruthénium, ne contenant qu'une faible proportion d'acide chlorhydrique libre.

La potasse produit un précipité noir de sesquioxyde, qui reste en partie en suspension et colore la liqueur en vert. Par filtration on obtient une liqueur incolore.

L'ammoniaque produit un précipité brun, mais la précipitation est incomplète, et le précipité d'abord formé se redissout entièrement dans un grand excès d'ammoniaque. La liqueur est colorée en brun verdâtre; soumise à l'ébullition, elle laisse déposer une partie seulement du sesquioxyde de ruthénium, et prend une couleur jaune.

Lorsque la dissolution contient de l'oxyde d'iridium, la liqueur ammoniacale, portée à l'ébullition et laissée ensuite en repos

Digitized by Google

pendant vingt-quatre heures, prend une couleur bleue ou violette.

Les carbonates alcalins produisent des précipités bruns de sesquioxyde hydraté, retenant une proportion fort appréciable d'alcali, même après des lavages prolongés, insoluble dans un excès de réactif. La précipitation du ruthénium n'est pas complète.

Le borax ne produit pas de précipité à la température ordinaire; la liqueur se colore en vert un peu jaunâtre ; portée à l'ébullition, elle laisse déposer un précipité brun.

Le phosphate de soude donne, même à froid, un précipité brun, qui paraît être du sesquioxyde ne retenant pas d'acide phosphorique en combinaison. La précipitation est incomplète.

L'azotate d'argent produit un précipité noir qui se décolore lentement ; la liqueur devient d'un rouge pâle.

L'azotate d'oxydule de mercure donne un précipité rougeâtre ; la liqueur reste colorée en brun plus ou moins foncé.

L'acétate de plomb produit un précipité d'un rouge pourpre très-foncé ; la liqueur reste colorée en rouge pâle.

Le formiate de soude et le sulfate de protoxyde de fer, à la température de 100 degrés, décolorent assez rapidement la dissolution, mais n'amènent pas le ruthénium à l'état métallique.

Le cyanure de mercure, à froid, n'exerce d'abord aucune action ; après plusieurs heures la liqueur se colore en vert, en vert bleuâtre, et enfin en bleu. Si, après avoir ajouté le réactif, on porte immédiatement la liqueur à l'ébullition, il se forme un précipité noir.

Le sulfocyanure de potassium ne produit pas de précipité; il donne à la liqueur une coloration rose, qui devient d'un rouge foncé lorsqu'on fait chauffer à l'ébullition : de tous les métaux qui se trouvent dans les minerais de platine, le ruthénium est le seul qui présente ce caractère.

Le zinc précipite lentement le ruthénium à l'état métallique ; la liqueur prend d'abord une coloration bleue ; elle ne devient tout à fait incolore qu'après plusieurs heures.

L'hydrogène sulfuré produit à la longue un précipité brun de sulfure de ruthénium ; la liqueur reste colorée en bleu ; si grand que soit l'excès de réactif, on n'obtient pas la précipitation totale du métal à l'état de sulfure.

Digitized by Google

Le sulfhydrate d'ammoniaque produit un précipité d'un brun foncé, un peu soluble dans un grand excès de réactif.

L'iodure de potassium n'agit que très-lentement à froid : à la température de l'ébullition il produit un précipité noir de sesquiiodure de ruthénium.

Le chlorure de potassium et le sel ammoniac, agissant sur une liqueur concentrée, produisent des précipités cristallins, d'un brun violacé, de chlorures doubles, peu solubles dans l'eau.

PRÉPARATION DU RUTHÉNIUM.

Le ruthénium existe en assez faible proportion dans les grains d'osmiure d'iridium. Ces grains, que renferment tous les minerais de platine, sont inattaquables par l'eau régale, et sont facilement séparés des grains qui contiennent principalement le platine et le palladium. Les deux métaux dominants sont l'osmium et l'iridium ; mais les grains renferment presque toujours un peu de rhodium et de ruthénium.

Leur analyse exacte présente des difficultés insurmontables, au moins en ce qui concerne la détermination exacte du ruthénium ; il est même très-difficile d'extraire des grains d'osmiure d'iridium une partie du ruthénium à l'état de pureté.

Dans l'état actuel de la science analytique, il nous paraît peu intéressant de décrire les procédés de dosage du ruthénium une fois qu'on est parvenu à l'obtenir à peu près pur, et à préparer des combinaisons telles que les chlorures. Il est plus utile d'exposer la série des opérations qui conduisent à isoler une certaine quantité de métal.

On fait fondre l'osmiure d'iridium en grains aplatis avec 4 parties de zinc, dans un creuset de charbon ; on chauffe pendant une heure un peu au-dessous du rouge, et ensuite pendant deux heures au rouge blanc. Le zinc, après s'être combiné avec les métaux, est volatilisé en totalité ; on trouve dans le creuset, après refroidissement, une masse poreuse et friable, qu'il est facile de réduire en poudre impalpable dans un mortier.

Les grains les plus gros de l'osmiure d'iridium résistent seuls en partie à l'action du zinc; on les sépare, par tamisage, de la poussière métallique provenant des grains qui ont été complétement attaqués par le zinc.

Digitized by Google

On mélange intimement la poussière métallique avec 3 parties de bioxyde de barium, et avec 1 partie d'azotate de baryte. On place le tout dans un creuset de terre, et on fait chauffer au rouge pendant une heure. On sépare la matière du creuset ; on la réduit en poudre fine, et on la projette par petites parties dans de l'acide chlorhydrique un peu concentré.

L'acide est composé de 1 partie d'acide pur et 2 parties d'eau ; on emploie environ 30 parties de l'acide pour 1 partie de la matière. On opère dans un grand flacon, qui puisse être bouché à l'émeri, et sous une cheminée tirant bien ; cette dernière précaution est indispensable en raison de la facilité avec laquelle l'acide osmique est entraîné : les vapeurs d'acide osmique sont très-dangereuses à respirer.

Lorsque l'action de l'acide chlorhydrique est terminée, on ajoute 1 partie d'acide azotique et 2 parties d'acide sulfurique concentré. On agite fortement le flacon après l'avoir bouché ; puis on soulève le bouchon, et on laisse en repos jusqu'à ce que le sulfate de baryte soit nettement rassemblé ; on le lave par décantations.

On fait passer les liqueurs acides dans une cornue tubulée, dont le col pénètre dans une fiole convenablement refroidie ; on concentre par évaporation. Les vapeurs acides se condensent en grande partie dans la fiole ; on peut chercher à retirer l'osmium contenu dans le liquide condensé.

On fait passer dans une capsule de porcelaine la liqueur chlorhydrique, concentrée et fortement colorée, qui est restée dans la cornue ; on ajoute de 2 à 3 parties de sel ammoniac et 1 partie d'acide azotique ; on évapore lentement à sec à une température inférieure à 100 degrés.

On lave le résidu de l'évaporation avec une dissolution un peu concentrée de sel ammoniac : on continue les lavages tant qu'il y a coloration des liqueurs.

La partie insoluble contient l'iridium et le ruthénium à l'état de chlorures doubles ammoniacaux ; on la fait sécher ; on la place dans un creuset de porcelaine ; celui-ci est introduit dans un grand creuset de terre, et l'intervalle compris entre les deux couvercles est rempli avec des fragments de charbon. On fait chauffer jusqu'au rouge vif. On retire le creuset de porcelaine du creuset de terre lorsque tout est bien refroidi. On a dans le creu-

Digitized by Google

set de porcelaine l'iridium et le ruthénium à l'état métallique.

On fait chauffer les deux métaux au rouge sombre, dans un creuset d'argent, avec 2 parties d'azotate de potasse, et avec 1 partie de potasse. On prolonge la fusion pendant une heure au moins. On traite par l'eau après refroidissement.

On obtient une liqueur d'un jaune orangé un peu violacé, ou d'un bleu verdâtre, qui contient le ruthénium et un peu d'iridium, à l'état de ruthéniate et d'iridiate de potasse. La couleur de la dissolution indique jusqu'à quel point on a réussi à séparer les deux métaux.

Le procédé de séparation est fondé sur la différence de propriétés du ruthénium et de l'iridium. Ce dernier métal ne forme que difficilement de l'iridiate de potasse, tandis que le ruthéniate se produit avec facilité. Comme l'iridium est en quantité beaucoup plus grande que le ruthénium, on n'évite pas la formation d'un peu d'iridiate, bien qu'on emploie une proportion très-faible de réactifs oxydants.

On traite la dissolution par l'acide azotique étendu, en évitant tout excès d'acide. Il se forme un précipité presque noir d'oxydes de ruthénium et d'iridium ; on le lave longtemps avec de l'eau bouillante ; on réduit les oxydes par l'hydrogène.

On traite de nouveau les métaux par l'azotate de potasse et la potasse. On traite la matière refroidie par l'eau ; on fait chauffer au rouge sombre seulement au creuset d'argent, en n'employant que 2 parties d'azotate de potasse et 1 partie d'alcali pour 1 partie des métaux.

On continue ces opérations jusqu'à ce qu'on obtienne une dissolution d'un jaune orangé bien pur : c'est à ce caractère qu'on peut reconnaître que la dissolution ne contient pas d'iridiate alcalin. On traite cette dissolution par l'acide azotique ; on lave longtemps l'oxyde de ruthénium ; on le réduit par l'hydrogène, et on fait fondre au chalumeau le ruthénium métallique.

On prend la densité du métal : on peut considérer le ruthénium comme pur lorsque la densité est de 11,30.

Digitized by Google

CHAPITRE XXVIII.

OSMIUM. $Os = 1242,50$.

L'osmium peut être obtenu à l'état métallique par la réduction de plusieurs de ses combinaisons avec l'oxygène, avec le chlore, avec le soufre.

Lorsque la réduction est faite à basse température, le métal est extrêmement divisé; il est facilement oxydé par l'oxygène de l'air; il est attaqué avec la plus grande facilité par l'acide azotique et par l'eau régale; l'acide chlorhydrique concentré exerce même sur lui une certaine action.

Lorsque le métal est obtenu au rouge vif, par exemple par la réduction de l'acide osmique par l'hydrogène, il est un peu aggloméré, d'un gris foncé; il prend un peu d'éclat par le frottement du pilon; sa densité est de 10,00; il est moins oxydable à l'air, et moins facilement attaqué par l'acide azotique, que l'osmium très-divisé.

On peut obtenir l'osmium encore plus fortement aggloméré en chauffant un sulfure dans un creuset de charbon, au rouge blanc très-vif. On obtient le métal presque fondu en chauffant au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène sur une coupelle en chaux. La fusion de l'osmium a lieu plus difficilement que celle du ruthénium; il est le moins fusible de tous les métaux qui se trouvent dans les minerais de platine; à la température la plus élevée qui puisse être produite au chalumeau, l'osmium paraît se volatiliser sans entrer en fusion parfaite.

L'osmium aggloméré est d'un blanc bleuâtre, il a l'éclat métallique; sa densité est de 21,40. Il ne s'oxyde au contact de l'air qu'au-dessus du rouge sombre; il n'est que très-difficilement attaqué par l'acide azotique et par l'eau régale.

L'osmium très-divisé se combine avec le chlore à la température ordinaire; l'osmium fortement chauffé, mais non fondu, n'est attaqué par le chlore qu'à l'aide de la chaleur; le chlore n'exerce qu'une action très-lente sur l'osmium fondu.

Digitized by Google

L'osmium très-divisé, chauffé au rouge sombre avec des alcalis, des azotates ou des chlorates alcalins, est rapidement oxydé: il passe en totalité à l'état d'acide osmique.

Osmium et oxygène.

On connaît cinq combinaisons de l'osmium et de l'oxygène; leurs compositions sont représentées par les formules : OsO; Os^2O^3; OsO^2; OsO^3; OsO^4.

L'acide osmique, OsO^4, est le seul composé qui puisse être obtenu directement, par l'oxydation du métal à une température plus ou moins élevée, ou par l'action de l'acide azotique et de l'eau régale. L'acide osmieux, OsO^3, n'a pas encore été isolé. Les trois oxydes OsO, Os^2O^3, OsO^2 ne peuvent être obtenus que par la décomposition des chlorures.

L'acide osmique prend naissance à une température très-élevée et n'est pas décomposé par la chaleur, au moins aux températures qui sont produites dans les fourneaux ordinairement employés dans les laboratoires.

Toutes les combinaisons de l'osmium avec l'oxygène sont réduites, à l'aide de la chaleur, par l'hydrogène, par le charbon; elles sont principalement décomposées avec facilité par les substances organiques.

Osmium et soufre.

L'osmium très-divisé se combine directement avec le soufre, à l'aide de la chaleur; on n'a pas déterminé avec certitude la composition du sulfure ainsi produit directement. On obtient des sulfures, correspondant très-probablement pour leurs compositions aux oxydes et aux chlorures, en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur les dissolutions qui contiennent de l'osmium.

La précipitation se fait avec une grande lenteur; les précipités, d'un brun plus ou moins foncé, sont un peu solubles dans l'eau, et surtout dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Pour précipiter à peu près complétement l'osmium, il faut faire agir le réactif en grand excès pendant plusieurs jours, faire chauffer ensuite la liqueur de manière à expulser presque tout l'hydrogène sulfuré, laisser enfin la liqueur se refroidir, et le précipité se rassembler.

Les sulfures ainsi produits doivent être lavés par décantations. Ils ne s'altèrent pas lorsqu'on les fait sécher à l'abri du contact de l'air; ils s'oxydent assez rapidement, ils peuvent même s'enflammer, lorsqu'on les fait sécher au contact de l'air à la température de 100 degrés.

Digitized by Google

Ils ne sont pas notablement attaqués par l'acide chlorhydrique étendu. L'acide azotique faible les dissout rapidement à l'aide d'une douce chaleur; l'acide azotique concentré et l'eau régale les attaquent vivement, et font passer rapidement l'osmium à l'état d'acide osmique.

Les sulfures préparés par voie humide ne se dissolvent pas dans le sulfhydrate d'ammoniaque ni dans les dissolutions des sulfures alcalins. Chauffés au rouge blanc dans un creuset de charbon ils sont entièrement décomposés; le produit fixe de leur décomposition est de l'osmium métallique, assez fortement aggloméré.

En chauffant un peu au-dessus du rouge sombre, dans un creuset de porcelaine et à l'abri de tout gaz oxydant, l'un de ces sulfures mélangé avec du soufre pulvérisé, on obtient un sulfure imparfaitement fondu, d'un gris bleuâtre, insoluble dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Sa composition paraît être représentée par la formule Os^2S^5; il contient :

Osmium	71,23
Soufre	28,77
	100,00

On connaît quatre combinaisons de l'osmium avec le chlore; leurs compositions sont représentées par les formules, $OsCl$, Os^2Cl^3, $OsCl^2$, $OsCl^3$. On n'a pas encore obtenu le chlorure correspondant à l'acide osmique. **Osmium et chlore.**

Protochlorure, $OsCl$. — Lorsqu'on fait chauffer l'osmium métallique très-divisé dans un courant de chlore desséché, en opérant dans un long tube de verre, on voit se former deux chlorures, $OsCl$, $OsCl^2$, inégalement volatils; ils se déposent en cristaux en des points différents du tube. Le moins volatil est le protochlorure.

Il est en petites aiguilles d'un vert foncé; il est déliquescent et très-soluble dans l'eau; la dissolution est d'un très-beau vert; quand on l'étend de beaucoup d'eau, elle se décolore immédiatement et laisse déposer de l'osmium métallique. La liqueur incolore est acide; elle contient de l'acide osmique et de l'acide chlorhydrique.

Le protochlorure d'osmium paraît se combiner avec les chlo-

Digitized by Google

rures alcalins ; on n'a pas encore obtenu les chlorures doubles cristallisés ; ils sont solubles dans l'eau, et le chlorure d'osmium ne se décompose pas lorsqu'on étend beaucoup les liqueurs.

Sesquichlorure, Os^2Cl^3. — Ce chlorure n'a pas été obtenu isolé ; en dissolvant le sesquioxyde ammoniacal dans l'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur brune, qui doit contenir le sesquichlorure d'osmium combiné avec le sel ammoniac. La liqueur acide, évaporée à douce chaleur, donne un résidu brun de chlorure double, soluble dans l'eau.

Bichlorure, $OsCl^2$. — On obtient ce chlorure par l'action directe du chlore sec sur le métal très-divisé ; il se forme en même temps que le protochlorure, et comme il est plus volatil, il se dépose dans le tube à une plus grande distance.

Il est pulvérulent et d'un brun rouge ; il est hygromérique. Mis en présence d'une petite quantité d'eau, il se dissout rapidement ; la dissolution est colorée en jaune. Le chlorure se décompose presque immédiatement lorsqu'on le traite par un volume d'eau un peu grand ; une partie de l'osmium se sépare à l'état métallique ; la liqueur acide est incolore ; elle contient de l'acide osmique et de l'acide chlorhydrique.

Le bichlorure se combine avec les chlorures alcalins.

Le chlorure double d'osmium et de potassium s'obtient en traitant par le chlore, à une température assez peu élevée, l'osmium métallique mélangé avec du chlorure de potassium. Ainsi préparé il est pulvérulent, d'un jaune de bronze ; il supporte le rouge sombre sans se décomposer ; mais au rouge vif on obtient de l'osmium métallique et du chlorure de potassium.

Le chlorure double est soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et dans les dissolutions concentrées des chlorures alcalins. L'alcool le précipite presque complétement de sa dissolution dans l'eau lorsque celle-ci est très-concentrée ; le précipité est pulvérulent et rouge.

L'acide sulfureux est sans action sur le chlorure double dissous dans l'eau.

La composition du chlorure double est représentée par la formule $OsCl^2+KCl$, analogue à celle du chlorure correspondant d'iridium et de potassium.

L'acide azotique concentré décompose le chlorure d'osmium,

Digitized by Google

et en général tous les composés de l'osmium; lorsqu'on fait chauffer à 100 degrés, il se volatilise de l'acide osmique.

Perchlorure, $OsCl^3$. — On n'a pas isolé le perchlorure; on ne l'a obtenu qu'en combinaison avec le sel ammoniac. Pour préparer le chlorure double, on sature l'acide osmique par l'ammoniaque; on laisse la liqueur en repos pendant quelques heures, à la température ordinaire; on ajoute de l'acide chlorhydrique, et ensuite du mercure métallique.

La liqueur cesse, après quelques jours, d'émettre l'odeur de l'acide osmique; on sépare par décantations le mercure inattaqué et le protochlorure de mercure qui s'est formé; on évapore la liqueur à une douce chaleur. On obtient le chlorure double sous forme de cristaux; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on traite par la potasse la dissolution du chlorure double, il se produit un précipité de bioxyde d'osmium, et non pas d'acide osmieux, correspondant au chlorure.

L'osmium ne paraît pas avoir une grande affinité pour les métaux, tels que le zinc, l'étain, etc., qui se combinent aisément avec les autres métaux des minerais de platine. Alliages.

Ainsi, lorsqu'on fait chauffer au rouge vif, dans un creuset de charbon, 1 partie d'osmium avec 7 à 8 parties d'étain, on obtient une masse métallique, homogène en apparence, dans laquelle les deux métaux ne sont pas combinés. En la traitant par l'acide chlorhydrique, on dissout l'étain et on laisse indissous l'osmium pur. Dans cette opération, le refroidissement étant suffisamment ralenti, on obtient l'osmium sous forme de petits cristaux.

Lorsqu'on fait fondre l'osmium avec du zinc au rouge vif et dans un creuset de charbon, il reste dans le creuset un alliage des deux métaux; l'acide chlorhydrique lui enlève la totalité du zinc, en laissant indissous l'osmium pulvérulent. Si on chauffe cet alliage au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, tout le zinc est volatilisé; l'osmium reste pur, plus ou moins aggloméré ou même fondu, suivant qu'on a chauffé plus ou moins fortement. On peut même volatiliser la totalité du zinc en chauffant l'alliage dans un creuset brasqué à la température des essais de fer.

Digitized by Google

§ 1. — Combinaisons de l'osmium avec l'oxygène.

Protoxyde OsO. — Il est impossible de préparer à l'état de pureté le protoxyde d'osmium anhydre ou hydraté.

On obtient l'hydrate en traitant par la potasse une dissolution de protochlorure d'osmium (chlorure double d'osmium et de potassium); il se produit, après quelques heures, un précipité d'un vert foncé, presque noir, de protoxyde hydraté retenant une assez forte proportion d'alcali. On ne réussit pas à le purifier par des lavages prolongés.

Il est lentement soluble dans les acides; les dissolutions sont d'un vert foncé.

On peut enlever l'eau à l'hydrate en le chauffant au rouge dans une atmosphère d'acide carbonique; mais en recommençant les lavages après la calcination on n'enlève pas l'alcali, on n'a pas le protoxyde pur. Si on calcine au contact de l'air, le protoxyde se transforme en acide osmique, qui se volatilise.

Le protoxyde doit contenir :

Osmium	92,55
Oxygène	7,45
	100,00

Sesquioxyde Os^2O^3. — Le sesquioxyde n'a été obtenu qu'en combinaison avec l'ammoniaque.

On ajoute de l'ammoniaque en excès à une dissolution d'acide osmique dans l'eau; la liqueur est d'un jaune d'or; on fait chauffer longtemps à environ 50 degrés. L'acide osmique est réduit lentement; il y a dégagement d'azote; la liqueur se colore en brun foncé, et il se forme un précipité brun qui contient du sesquioxyde d'osmium, de l'ammoniaque et de l'eau.

En évaporant la liqueur à une douce chaleur, on obtient une matière brune, qui paraît avoir la même composition.

Le sesquioxyde ammoniacal devient presque noir pas dessiccation; chauffé au rouge à l'abri du contact de l'air, il donne de l'osmium métallique. Il est difficilement dissous par les acides; les dissolutions sont d'un brun plus ou moins foncé. Le zinc et le fer ne précipitent pas l'osmium de ces dissolutions.

Digitized by Google

Les carbonates alcalins dissolvent le sesquioxyde ammoniacal sans qu'il y ait dégagement d'ammoniaque.

Le sesquioxyde doit contenir :

Osmium	89,23
Oxygène	10,77
	100,00

Bioxyde, OsO^2. — On peut préparer cet oxyde à l'état de pureté en décomposant par le carbonate de soude la combinaison du bichlorure d'osmium avec le chlorure de potassium. On opère par voie humide ou par voie sèche.

On obtient l'hydrate en ajoutant un faible excès de carbonate de soude à la dissolution du chlorure double ; on fait chauffer à 100 degrés pendant quelques heures. Tout l'osmium est précipité à l'état de bioxyde hydraté, retenant une certaine proportion d'alcali ; par des lavages prolongés on parvient à enlever à peu près la totalité de la soude.

On obtient l'oxyde anhydre en évaporant à sec la dissolution du chlorure double, après y avoir ajouté un assez grand excès de carbonate de soude, en chauffant le résidu jusqu'au rouge dans un creuset de platine, et en traitant la matière par l'eau bouillante.

L'oxyde anhydre est noir ; il supporte sans se décomposer la chaleur rouge, pourvu que la calcination soit faite à l'abri du contact de l'air. Chauffé à l'air, ou en présence de l'acide azotique concentré, il se transforme rapidement en acide osmique. Il ne paraît pas se combiner avec les acides, et il n'a pas d'affinité pour les alcalis.

L'hydrate est brun ; il perd son eau au-dessous du rouge. Lorsqu'il a été desséché, il est insoluble dans les acides. Au moment de sa précipitation, il se dissout en petite quantité dans les acides forts ; il ne se combine pas avec les alcalis.

Le bioxyde d'osmium doit contenir :

Osmium	86,13
Oxygène	13,87
	100,00

Acide osmieux, OsO^3.—L'acide osmieux n'a pas été isolé ; lorsqu'on essaye de le séparer des bases, il se décompose en sesqui-

Digitized by Google

oxyde et en acide osmique. On peut obtenir les osmites en faisant agir un réductif peu énergique sur une dissolution alcaline d'osmiate, ou bien en mettant le sesquioxyde hydraté en présence d'une dissolution d'osmiate alcalin.

L'osmite de potasse est cristallisé en octaèdres; il est rouge, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on fait chauffer sa dissolution à 100 degrés, l'osmite se décompose rapidement en osmiate alcalin qui reste dissous, et en sesquioxyde hydraté qui se dépose.

Exposée au contact de l'air, la dissolution absorbe assez lentement l'oxygène; il se forme une certaine quantité d'osmiate.

L'osmite de soude est analogue à celui de potasse, mais il ne cristallise pas.

L'acide osmieux doit contenir :

Osmium	80,55
Oxygène	19,45
	100,00

Acide osmique, OsO^4. — L'acide osmique se produit par oxydation directe du métal, et par l'action de l'acide azotique ou de l'eau régale sur l'osmium et sur presque tous ses composés.

L'acide osmique est blanc; il cristallise aisément en prismes; à la température de 35 degrés environ, il devient mou comme de la cire; il entre en fusion un peu au-dessus de 100 degrés, et en ébullition à un degré de chaleur très-peu plus élevé; il donne des vapeurs bien au-dessous de son point d'ébullition. Ses vapeurs ont une odeur extrêmement forte, qui ressemble à celle du chlorure de soufre; elles attaquent vivement le nez et les yeux; elles sont très-dangereuses à respirer.

L'acide osmique est très-soluble dans l'eau, mais il ne s'y dissout qu'avec lenteur; la dissolution est incolore; elle a la même odeur que l'acide sec; on ne peut l'évaporer à siccité sans perdre une fraction très-notable de l'acide. L'acide osmique est également soluble dans l'alcool et dans l'éther; mais ces liquides organiques agissent lentement comme réductifs sur l'acide osmique; les dissolutions laissent déposer au bout d'un certain temps de l'osmium métallique.

Les matières organiques exercent, en général, une action réductrice énergique sur l'acide osmique en dissolution dans l'eau.

Digitized by Google

L'acide sulfureux agit avec plus de lenteur; la dissolution devient d'abord jaune, ensuite brune et enfin d'un assez beau bleu. La liqueur bleue donne, par évaporation à sec, une matière d'un bleu foncé, à laquelle l'eau enlève une assez grande quantité d'acide sulfurique.

L'acide osmique contient :

Osmium	75,64
Oxygène	24,36
	100,00

Osmiates. — L'acide osmique est un acide faible; sa dissolution dans l'eau ne rougit pas la teinture de tournesol; l'acide osmique ne déplace pas l'acide carbonique combiné avec alcalis.

Les osmiates alcalins résistent assez bien au rouge; mais quand on les chauffe plus fortement, ils perdent une partie de leur acide; ils sont solubles dans l'eau et incristallisables. Les osmiates formés par les bases moins fortes que les alcalis perdent presque tout leur acide au rouge.

Tous les acides un peu énergiques déplacent l'acide osmique, même à froid.

L'hydrogène sulfuré produit un précipité brun dans les dissolutions de l'acide osmique et des osmiates alcalins. On n'obtient la précipitation complète de l'osmium à l'état de sulfure, qu'en faisant agir pendant longtemps l'hydrogène sulfuré en grand excès, et en acidulant la liqueur par l'acide chlorhydrique.

L'ammoniaque produit un précipité jaune, cristallin, dans la dissolution d'osmiate de potasse; ce précipité contient la potasse combinée avec un acide de composition très-complexe, $OsO^4 + OsAz$, que plusieurs chimistes désignent sous le nom d'*acide osman-osmique*.

Cet acide se combine avec presque toutes les bases un peu énergiques; la composition des sels est représentée par la formule générale $OsO^4, OsAz + RO$. Ils détonent par la chaleur et même par le choc.

L'acide osman-osmique peut être obtenu en dissolution dans l'eau; pour le préparer, il faut décomposer le sel de baryte ou le sel d'argent par la quantité d'acide étendu strictement nécessaire pour précipiter la baryte à l'état de sulfate, ou l'argent à l'état de chlorure.

Digitized by Google

La dissolution est peu stable; l'acide se décompose lorsqu'on cherche à concentrer la liqueur.

L'osman-osmiate d'ammoniaque est produit dans certaines opérations analytiques, notamment quand on absorbe par l'ammoniaque les vapeurs d'acide osmique; le sel se décompose quand on concentre sa dissolution; il se forme un précipité de sesquioxyde ammoniacal hydraté. On peut précipiter à peu près complétement l'osmium de cette dissolution, soit par le sulfhydrate d'ammoniaque, soit par l'hydrogène sulfuré.

Quand on emploie ce dernier réactif, il faut prendre les précautions que nous avons déjà recommandées: faire agir l'hydrogène sulfuré en excès pendant plusieurs jours; aciduler par l'acide chlorhydrique, et attendre que le sulfure d'osmium soit nettement rassemblé.

DISSOLUTIONS CONTENANT L'OSMIUM.

La dissolution contenant l'osmium qui se présente le plus ordinairement dans les analyses est celle de l'osman-osmiate d'ammoniaque. Le seul caractère important de cette dissolution est celui que nous venons de signaler, la précipitation de l'osmium à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Dans les recherches théoriques sur l'osmium, on peut obtenir un grand nombre de dissolutions différentes; nous ne considérerons ici que la plus importante, celle qui contient le chlorure double d'osmium et de potassium $OsCl^3 + KCl$. Elle est d'un jaune citron, tirant sur le vert.

La potasse ne produit pas d'action, à la température ordinaire, sur la dissolution étendue; lorsque les liqueurs sont concentrées, il y a précipitation partielle du chlorure double, qui est peu soluble dans une dissolution alcaline; le précipité disparaît par addition d'eau. A la température de l'ébullition, la liqueur prend une belle coloration bleue, et laisse ensuite se déposer du bioxyde hydraté.

L'ammoniaque, employée sans excès, n'exerce aucune action apparente à froid: à l'ébullition, elle produit un précipité presque noir d'oxyde d'osmium. Lorsqu'on fait agir pendant longtemps à la température ordinaire l'ammoniaque en grand excès,

Digitized by Google

la liqueur se trouble lentement, et laisse déposer un précipité d'un blanc jaunâtre, qui est probablement le chlorure d'un radical organique contenant de l'osmium.

Les carbonates alcalins, le borax, et le phosphate de soude se comportent comme la potasse.

L'azotate d'argent produit un précipité d'un vert olive, presque noir, qui devient d'un rouge de brique lorsqu'on le traite par l'ammoniaque.

L'azotate d'oxydule de mercure produit un précipité dont la couleur varie du jaune pâle au brun clair, suivant le degré de concentration des liqueurs.

L'action de l'iodure de potassium est également un peu variable : tantôt la dissolution prend une coloration pourpre sans qu'il se produise de précipité, tantôt il se forme un précipité noir, et la liqueur se colore en bleu.

L'acétate de plomb est sans action apparente.

Le cyanure de mercure donne d'abord à la liqueur une coloration verte ; il se forme à la longue, et à la température de l'ébullition, un précipité noir.

Le formiate de soude précipite assez promptement l'osmium à l'état métallique.

Le sulfate de protoxyde de fer agit de la même manière, mais bien plus difficilement.

L'hydrogène sulfuré produit un précipité brun, de sulfure d'osmium ; la précipitation ne commence qu'après un certain temps ; elle a lieu plus promptement quand on opère à une température voisine de 100 degrés. Le sulfhydrate d'ammoniaque agit de même.

§ 2. — Dosage de l'osmium.

Nous exposerons dans le chapitre suivant les procédés d'analyse qui peuvent être appliqués à l'osmiure d'iridium ; nous n'examinerons maintenant que deux cas particuliers : 1° le dosage de l'osmium contenu dans une dissolution à l'état de chlorure double ; 2° la détermination de l'osmium dans un alliage attaquable par l'eau régale.

1° *Chlorure double.* — On traite la dissolution par la potasse, ou

Digitized by Google

par le carbonate de soude; on fait chauffer à l'ébullition pendant quelques heures; on bouche la fiole, et on attend que le précipité d'oxyde d'osmium soit nettement rassemblé. On le lave par décantations; on le reçoit ensuite sur un filtre; on le fait sécher; on sépare le précipité du papier; on brûle ce dernier seul dans un creuset de platine, à la température la plus basse possible. On retire le creuset du feu dès que le charbon du filtre est entièrement brûlé. On réunit les cendres au précipité, et on fait la réduction de l'oxyde par l'hydrogène; on pèse l'osmium à l'état métallique.

On obtient ainsi un résultat assez exact, au moins dans le cas où la dissolution proposée contient l'osmium à l'état de bichlorure. Dans ce cas, en effet, l'oxyde précipité peut être entièrement débarrassé de l'alcali par des lavages prolongés; il n'y a qu'une seule cause de perte; il peut se former pendant la combustion du filtre un peu d'acide osmique qui se volatilise. La perte est très-faible lorsqu'on a l'attention de séparer du papier la majeure partie du sulfure, et d'arrêter le grillage dès que le filtre est entièrement brûlé.

2° *Alliage.* — On introduit l'alliage, réduit en poudre très-fine, dans une cornue de verre dont le col plonge dans une fiole refroidie à l'extérieur[1]; on ajoute de l'eau régale, composée de parties égales d'acide azotique et d'acide chlorhydrique; on fait chauffer à 100 degrés jusqu'à ce que le liquide ait pris, dans la cornue, la consistance sirupeuse. On laisse refroidir; on intro-

[1] On peut encore mettre dans la fiole de l'ammoniaque très-étendue d'eau, en ayant l'attention de ne pas faire plonger le col de la cornue dans la liqueur. L'acide osmique volatilisé est retenu par l'ammoniaque plus complétement ou du moins plus sûrement que dans le cas où la fiole est seulement refroidie à l'extérieur. Cependant nous ferons observer que l'action des vapeurs acides sur l'ammoniaque faible est toujours très-vive, et qu'on est forcé de conduire plus lentement l'attaque de l'alliage par l'eau régale. On s'expose à laisser dans la cornue une certaine quantité d'acide osmique.

A la liqueur ammoniacale, contenant beaucoup de sels ammoniacaux, on ajoute un peu de sulfhydrate d'ammoniaque; on évapore lentement à sec; on fait passer le résidu dans un creuset de charbon, et on chauffe progressivement au rouge blanc. On pèse l'osmium à l'état métallique.

Il est difficile d'éviter quelque perte de sulfure d'osmium pendant l'expulsion des sels ammoniacaux, et en définitive on n'obtient pas pour l'osmium une détermination plus exacte que celle à laquelle on arrive en suivant la marche que nous avons tracée dans le texte.

Digitized by Google

duit dans la cornue une nouvelle quantité d'eau régale, et on recommence la distillation.

Il faut continuer ainsi tant que les acides qui passent à la distillation ont une odeur appréciable d'acide osmique.

Par l'action de l'eau régale, l'osmium passe en totalité à l'état d'acide osmique, qui se volatilise, et vient se condenser dans la fiole. Il y a toujours perte d'acide osmique; la perte est faible lorsque la distillation est conduite avec lenteur, et lorsque la fiole de condensation est convenablement refroidie.

On étend de beaucoup d'eau la liqueur acide; on sature presque complétement les acides par l'ammoniaque ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès ; on bouche la fiole, et on laisse l'hydrogène sulfuré agir, pendant plusieurs jours, à la température ordinaire.

On vérifie de temps en temps que le réactif est toujours en excès ; on en fait arriver de nouveau lorsque la liqueur n'a plus qu'une faible odeur. Lorsque le précipité de sulfure d'osmium est nettement rassemblé, on le lave par décantations, et on le reçoit sur un filtre ; on le fait sécher autant que possible à l'abri du contact de l'air.

On réunit toutes les liqueurs décantées ; on y fait arriver de l'hydrogène sulfuré, et on les conserve pendant plusieurs jours : s'il se produit un précipité qui paraisse contenir encore un peu de sulfure d'osmium, en même temps que du soufre libre provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré, on le reçoit sur un nouveau filtre, et on le traite avec le premier.

Le sulfure d'osmium ainsi obtenu est toujours mélangé d'une assez forte proportion de soufre libre, en sorte que son poids ne peut donner pour l'osmium qu'une approximation douteuse. Il est cependant utile d'employer des filtres pesés d'avance, et de les peser après dessiccation; mais ces pesées ne doivent servir qu'à rapporter au précipité total le nombre qui sera obtenu pour l'osmium par le traitement de la partie du précipité qu'on peut séparer du papier.

On mélange le sulfure séparé du papier avec un peu de soufre pulvérisé; on fait chauffer un peu au-dessus du rouge sombre dans un creuset de porcelaine préalablement taré, et en prenant les précautions nécessaires pour que les gaz oxydants ne puissent pas pénétrer dans le creuset. On pèse après refroidissement.

Digitized by Google

L'augmentation de poids du creuset donne le poids du sulfure Os^2S^5, qui contient 71,23 pour 100 d'osmium.

On peut encore traiter d'une autre manière la partie du précipité qu'on a séparée du papier : on la fait chauffer au rouge blanc dans un creuset de charbon ; le soufre est entièrement expulsé ; on pèse, après refroidissement, l'osmium métallique. On calcule ensuite la proportion d'osmium qu'on aurait obtenue si on avait opéré sur la totalité du précipité.

On n'arrive ainsi qu'à une approximation un peu douteuse : il y a perte d'osmium dans la distillation ; on n'est jamais certain de précipiter la totalité du métal à l'état de sulfure ; la partie du précipité qu'on parvient à séparer du papier n'a pas la même composition que la partie qui reste adhérente ; le sulfure calciné au rouge sombre à l'abri des gaz oxydants n'a pas toujours rigoureusement la composition que représente la formule Os^2S^5 ; par calcination au blanc dans un creuset de charbon, on n'est pas certain d'enlever à l'osmium la totalité du soufre en excès.

Lorsqu'il s'agit d'évaluer une faible quantité d'osmium, on n'obtient même pas une approximation ; en effet, le précipité adhère au papier en totalité ou en très-grande partie ; on est obligé de brûler le filtre, et de là résulte une perte d'osmium, très-importante relativement à la petite quantité de métal qu'il s'agit d'évaluer.

Dans ce cas spécial, on peut se contenter de peser le sulfure d'osmium sur le filtre ; on admet que le sulfure contient 50 pour 100 d'osmium ; on obtient ainsi une approximation de même ordre que celle à laquelle on arriverait en cherchant à peser l'osmium à l'état métallique, ou à l'état de sulfure Os^2S^5.

Digitized by Google

CHAPITRE XXIX.

MINERAIS DU PLATINE.

Les minerais du platine sont connus ou exploités dans un certain nombre de localités : en Sibérie, au Brésil, en Colombie, en Californie, en Australie, à Bornéo, etc. Ils sont extraits par le lavage d'alluvions anciennes, qui renferment généralement de l'or natif. On n'a signalé jusqu'à présent qu'un seul gisement en filons, auprès de *Santa Rosa* (Colombie).

Les minerais donnés par le lavage contiennent des grains et des paillettes métalliques de platine, d'iridium, d'osmiure d'iridium et d'or, et des minéraux très-divers, tels que le fer chromé, le fer titané, les zircons, le quartz.

On enlève ordinairement l'or natif en traitant les minerais par le mercure ; il reste cependant une proportion appréciable d'or dans les minerais livrés aux ateliers.

On a trouvé dans les alluvions des grains très-gros et des pépites de platine ; ils sont réservés pour les collections de minéralogie.

En soumettant les minerais lavés à un triage attentif, on sépare assez aisément des grains de natures différentes : les grains de platine, les grains d'iridium, les grains d'osmiure d'iridium.

Les grains de platine sont de forme très-irrégulière, arrondis ou aplatis. Leur couleur est le gris clair ; ils ont généralement peu d'éclat ; leur texture n'est pas cristalline ; leur densité varie de 16,00 à 17,86.

Quelques grains, provenant du Brésil et de la Sibérie, renferment une forte proportion d'iridium, ce qui les fait désigner sous le nom de grains d'iridium ; leur densité varie de 22,60 à 23,00. Ces grains contiennent du platine, de l'iridium, du palladium, du rhodium, un peu d'osmium, de l'or, du fer, du cuivre, solubles dans l'eau régale concentrée ; ils renferment, en outre, de l'osmiure d'iridium inattaquable par l'eau régale.

Dans les analyses et dans le traitement dans les ateliers, l'os-

Digitized by Google

miure d'iridium, séparé par l'action de l'eau régale, se présente en paillettes micacées, ou bien en grains aplatis, dont les surfaces ont été rendues irrégulières par l'action des acides.

En général, les grains d'iridium sont moins facilement attaqués par l'eau régale que les grains de platine.

Les grains d'osmiure d'iridium sont un peu plus blancs que les grains de platine, et présentent, en général, un éclat métallique un peu plus vif; leur forme est irrégulière, quelquefois arrondie, quelquefois aplatie; leur densité est variable de 15,78 à 20,30. Les grains dont la surface est criblée de petites cavités sont fréquemment mélangés de fer chromé, de fer oxydulé, de fer titané, également inattaquables par l'eau régale.

Les grains d'osmiure d'iridium, séparés par des moyens mécaniques de ces minéraux du fer, contiennent de l'osmium, de l'iridium, du rhodium, du platine, du ruthénium, et quelquefois du fer et du cuivre. Chauffés au contact de l'air, ou dans l'oxygène, ils sont presque complétement attaqués, notamment lorsqu'ils sont en paillettes très-minces; l'osmium passe en totalité, ou du moins en grande partie, à l'état d'acide osmique, qui se volatilise. L'action de l'air et de l'oxygène est plus facile lorsque l'osmiure est très-divisé[1].

Le chlore est à peu près sans action sur l'osmiure en grains; il attaque promptement le minéral réduit en poudre très-fine; tous les métaux sont transformés rapidement en chlorures lorsque l'osmiure très-divisé est mélangé avec un chlorure alcalin.

L'osmiure d'iridium, amené à l'état de poudre très-fine, est complétement oxydé, au rouge, par un certain nombre de réactifs: par un mélange de potasse et d'azotate de potasse; par le bioxyde de barium seul, ou mieux encore par le mélange de bioxyde de barium et d'azotate de baryte. Il est presque complétement attaqué par les persulfures alcalins.

Nous donnons dans les tableaux suivants les résultats de quel-

[1] On arrive à obtenir l'osmiure en poudre presque impalpable par divers procédés; le plus simple est celui que nous avons déjà décrit dans un des chapitres précédents. On fait fondre l'osmiure avec 5 ou 6 parties de zinc métallique dans un creuset de charbon; on maintient le creuset au rouge pendant une heure; on porte ensuite au rouge blanc; on continue à chauffer jusqu'à ce que le zinc soit entièrement volatilisé, ce qui exige environ deux heures. L'osmiure est transformé en une espèce d'éponge métallique, qu'il est facile de réduire en poudre très-fine.

Digitized by Google

quos analyses des grains de platine, des grains d'iridium et des grains d'osmiure d'iridium.

GRAINS DE PLATINE.

	Colombie.		Californie.		Australie.	
Platine	86,20	76,82	85,50	76,50	59,80	61,40
Iridium	0,85	1,18	1,05	0,85	2,20	1,10
Rhodium	1,40	1,22	1,00	1,95	1,50	1,85
Palladium	0,50	1,14	0,60	1,30	1,50	1,80
Or	1,00	1,22	0,80	1,20	2,40	1,20
Cuivre	0,60	0,88	1,40	1,25	1,10	1,10
Fer	7,80	7,45	6,75	6,10	4,30	4,55
Osmiure d'iridium	0,95	7,98	1,10	7,55	25,00	26,00
Fer titané, quartz, etc.	0,95	2,41	2,95	1,50	1,20	1,20
	100,25	100,28	101,15	98,20	99,00	100,20

GRAINS DE PLATINE.

	Orégon.	Sibérie.			GRAINS D'IRIDIUM. Sibérie.	Brésil.
Platine	51,45	77,50	76,40	83,07	19,64	55,44
Iridium	0,40	1,45	4,30	1,91	76,80	27,79
Rhodium	0,65	2,80	0,30	0,59	»	6,86
Palladium	0,15	0,85	1,40	0,26	0,89	0,49
Or	0,85	»	0,40	»	»	»
Cuivre	2,15	2,15	4,10	1,30	1,78	3,30
Fer	4,30	9,60	11,70	10,79	»	4,14
Osmiure d'iridium	37,30	2,35	0,50	1,80	»	»
Fer titané, quartz, etc.	3,00	1,00	1,40	»	»	»
	100,25	97,70	100,50	99,72	99,11	98,02

Observations. — Dans les analyses dont nous venons de donner les résultats, on n'a pas cherché à doser l'osmium qui est attaqué par l'eau régale, et qui se volatilise à l'état d'acide osmique avec les vapeurs acides.

Dans les échantillons provenant de l'Orégon et de l'Australie, l'osmiure d'iridium n'a pas été séparé mécaniquement des grains de platine ; cette séparation a été faite pour les autres échantillons.

GRAINS D'OSMIURE D'IRIDIUM.

	Colombie.		Californie.	Australie.	Bornéo.
Iridium	70,40	57,80	55,50	58,13	58,27
Rhodium	12,30	0,63	2,60	3,04	2,64
Platine	0,10	»	»	»	0,15
Ruthénium	»	6,37	0,50	5,22	»
Osmium	17,20	35,10	43,40	33,46	38,94
Cuivre	»	0,06	»	0,15	»
Fer	»	0,10	»	»	»
	100,00	100,06	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

	Sibérie.				
Iridium....	77,20.....	43,28.....	64,50.....	43,94.....	70,36
Rhodium...	0,50.....	5,73.....	7,50.....	1,65.....	4,72
Platine.....	1,10.....	0,62.....	2,80.....	0,14.....	0,41
Ruthénium..	0,20.....	8,49.....	»	4,68.....	»
Osmium....	21,00.....	40,11.....	22,90.....	48,85.....	23,01
Cuivre.....	»	0,78.....	0,90.....	0,11.....	0,21
Fer.....	»	0,99.....	1,40.....	0,63.....	1,29
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Observation. — Dans ces analyses, l'osmium a été évalué par différence, excepté pour le second échantillon provenant de la Colombie. Ainsi que nous l'avons déjà dit, le dosage de l'osmium ne peut donner qu'une approximation un peu douteuse ; on obtient certainement une plus grande exactitude en évaluant ce métal par différence.

Résidus de platine. — On obtient des *résidus* de natures différentes dans le traitement en grand des minerais du platine. On doit distinguer principalement les *résidus insolubles* et les *résidus précipités*.

Les premiers sont la partie qui demeure inattaquée par l'eau régale ; ils sont composés presque exclusivement d'osmiure d'iridium, de quartz, de fer chromé, de fer titané, de zircons.

Les seconds proviennent du traitement par le fer des liqueurs acides dont on a séparé le platine : ils renferment de l'oxyde de fer, du cuivre, de l'iridium, du rhodium, un peu de palladium et de platine.

Dans quelques ateliers, les deux espèces de résidus sont mélangées : c'est à ce mélange qu'il faut attribuer la présence d'un peu d'osmiure d'iridium dans quelques résidus qui sont soumis à l'analyse avec la désignation de *résidus précipités*.

Nous citerons quelques exemples numériques de la composition des résidus.

RÉSIDUS INSOLUBLES.

	Traitement des minerais de Sibérie.			Id. de Colombie.	
Osmiure d'iridium.....	12,35....	34,00....	29,15 ...	83,60....	60,10
Palladium.....	0,18....	»	traces....	»	0,37
Platine et iridium.....	0,53....	»	0,90....	»	2,14
Rhodium.....	0,15....	»	0,13....	»	1,36
Quartz, fer chromé, etc...	86,79....	66,00....	69,82....	16,40....	36,03
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

RÉSIDUS PRÉCIPITÉS.

	Monnaie de Russie.	Ateliers de M. Mathey à Londres.
Palladium	0,80	1,20
Platine	0,80	0,50
Iridium	»	23,30
Rhodium	2,40	6,40
Osmiure d'iridium	21,80	2,20
Oxyde de fer, cuivre	74,20	66,40
	100,00	100,00

Observation.—Dans l'analyse du premier échantillon, on a pesé ensemble l'iridium et l'osmiure d'iridium : il est à présumer que la proportion de l'iridium est trop forte.

ANALYSE.

Nous citerons comme exemples l'analyse des grains de platine et des grains d'iridium, l'analyse des grains d'osmiure d'iridium et enfin celle des résidus.

Grains de platine. — On doit déterminer :

1° La proportion du quartz, du fer chromé, du fer titané, etc. ;

2° La proportion de l'osmiure d'iridium ;

3° Les proportions des métaux solubles dans l'eau régale, platine, iridium, palladium, rhodium, or, fer, cuivre.

La quantité d'osmium attaquable par les acides est tellement faible qu'on la néglige presque toujours ; nous indiquerons cependant de quelle manière il convient d'opérer pour constater la présence de l'osmium attaquable par les acides.

Nous admettons, pour toutes les opérations que nous allons décrire, que l'*échantillon moyen*, représentant un lot un peu important d'un minerai de platine, a été prélevé avec des précautions telles, qu'en prenant de 2 à 3 grammes du minerai on puisse obtenir des résultats applicables au lot tout entier.

Les difficultés que présente l'analyse deviennent presque insurmontables lorsqu'on opère sur 4 ou 5 grammes de minerai : de là vient la nécessité d'effectuer les diverses séries d'opérations sur des poids très-faibles. C'est là une condition très-fâcheuse, car le minerai est composé de grains irréguliers de forme et de composition ; il est à peu près impossible d'espérer que les résul-

Digitized by Google

tats obtenus sur 2 ou 3 grammes de matière représentent la composition moyenne du minerai.

Pour les déterminations du quartz, du fer chromé, du fer titané, etc., et de l'osmiure d'iridium, il est possible d'opérer sur des poids assez forts; mais ces déterminations sont celles qui offrent le moins d'intérêt; la partie la plus importante de l'examen analytique d'un minerai de platine est le dosage des métaux solubles dans l'eau régale.

Quartz, fer chromé, fer titané, etc. — On fait fondre du borax dans un creuset de terre, de manière à recouvrir les parois d'un vernis; on introduit dans le creuset de 4 à 5 grammes du minerai, 20 grammes d'argent fin et 15 grammes environ de borax fondu.

On fait chauffer lentement, dans une atmosphère non oxydante, un peu au-dessus du point de fusion de l'argent; on tient le creuset exposé à ce degré de chaleur pendant une demi-heure; on laisse refroidir.

En cassant le creuset, on y trouve un culot métallique et une scorie, qu'il est facile de séparer mécaniquement. Le culot contient l'argent ajouté, tous les métaux du minerai, platine, iridium, etc., ainsi que l'osmiure d'iridium. La scorie contient le quartz, le fer chromé, le fer titané, etc., dissous par le borax.

En comparant le poids du culot métallique à la somme des poids du minerai mis en expérience et de l'argent fin ajouté, on obtient, par différence, la proportion des minéraux qu'on peut désigner sous le nom de *gangues* du minerai de platine, le quartz, le fer chromé, le fer titané, les zircons, etc.

On n'obtient ainsi qu'une approximation un peu douteuse. Le minerai renferme une proportion plus ou moins forte de fer et de cuivre combinés avec le platine, l'iridium; etc. Bien qu'on ait l'attention de faire fondre dans une atmosphère non oxydante, le fer et le cuivre combinés, c'est-à-dire faisant partie du minerai lui-même, sont oxydés pendant la fusion avec le borax, et passent dans la scorie.

La pesée du culot métallique conduit donc à un nombre trop fort pour les *gangues* du minerai.

Osmiure d'iridium. — Dans la fusion rapide dont nous venons

Digitized by Google

de parler, l'osmiure d'iridium n'est pas attaqué notablement par l'argent; il est disséminé dans le culot métallique. On aplatit le culot sous le marteau, on le lamine en un ruban très-mince. On fait chauffer d'abord dans l'acide azotique un peu concentré, qui dissout l'argent, le platine, le palladium, et ensuite dans l'eau régale, qui achève de dissoudre tous les métaux du minerai, et laisse insoluble seulement l'osmiure d'iridium. Après avoir lavé la partie insoluble à l'eau bouillante, on la reçoit sur un filtre pesé; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau.

L'augmentation de poids du filtre donne, avec une approximation suffisante, le poids de l'osmiure d'iridium.

Platine, iridium, etc. — On opère sur 2 grammes, ou tout au plus sur 3 grammes de minerai : les opérations deviennent pénibles, les séparations des divers métaux sont moins nettes, les dosages sont plus incertains, lorsqu'on attaque 5 grammes de minerai.

On introduit le minerai dans une cornue de verre un peu grande ; on verse dans la cornue, à l'aide d'un entonnoir, de l'eau régale composée de 2 parties d'acide chlorhydrique et de 1 partie d'acide azotique ; on engage le col de la cornue dans une fiole refroidie à l'extérieur ; on fait chauffer à 70 ou 75 degrés jusqu'à ce qu'il ne reste plus que très-peu de liqueur dans la cornue.

On introduit une nouvelle quantité d'eau régale, et on recommence à chauffer à 75 degrés. On continue ainsi tant que le minerai paraît être encore attaqué par les acides.

Il faut ordinairement de douze à quinze heures pour attaquer 2 grammes de minerai. On traite par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique les matières que contient la cornue ; on lave par décantations, avec de l'eau pure, la partie insoluble.

Ces opérations donnent :

1° Le liquide acide condensé dans la fiole ;

2° La dissolution plus ou moins acide qui renferme à l'état de chlorures les métaux attaqués par l'eau régale ;

3° Le résidu inattaqué par l'eau régale.

Résidu. — Le résidu contient l'osmiure d'iridium, le quartz, le fer chromé, les zircons, le fer titané, etc. On le reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse de nouveau.

Digitized by Google

L'augmentation de poids du filtre donne la somme des poids de l'osmiure d'iridium et des gangues.

Ces deux matières ont été déterminées dans les deux premières séries d'opérations : il y a bien rarement concordance parfaite entre les nombres ainsi obtenus.

La discordance s'explique très-aisément : dans l'attaque par l'eau régale, quelques-uns des minéraux, tels que le fer oxydulé, le fer titané, sont partiellement dissous ; le poids du résidu comprend le poids de l'osmiure d'iridium, et seulement le poids d'une partie des gangues.

Dans la détermination des gangues par la fusion avec de l'argent et du borax, on obtient au contraire un nombre un peu trop fort pour les gangues. Enfin, le minerai n'étant pas homogène, les trois fractions qui sont employées pour les opérations ne contiennent probablement pas la même proportion d'osmiure d'iridium, de quartz, de fer chromé, de fer titané, etc.

Liqueur acide condensée. — Le liquide condensé dans la fiole contient un peu d'acide osmique, du chlorure de fer et même du chlorure de cuivre, car ces chlorures sont toujours entraînés en partie par les vapeurs acides. On doit seulement chercher à reconnaître si la liqueur contient une quantité appréciable d'osmium.

On étend de beaucoup d'eau ; on sature presque complétement les acides par l'ammoniaque ; on fait agir l'hydrogène sulfuré en grand excès pendant plusieurs jours.

Le fer reste dissous, à l'état de protochlorure ; l'osmium et le cuivre sont précipités à l'état de sulfures ; les sulfures sont mélangés avec une certaine quantité de soufre provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré. On lave le précipité par décantations, on le fait passer sur un filtre très-petit ; on fait sécher à 100 degrés, on sépare le mieux possible le précipité du papier, et on néglige la fraction du précipité qui reste adhérente au filtre.

On introduit la matière dans un creuset de charbon, et on fait chauffer progressivement au rouge blanc. On pèse, s'il y a lieu, la matière métallique qui reste dans le creuset.

Le poids obtenu ne peut donner qu'une indication très-vague sur la proportion d'osmium, attaquable par l'eau régale, que renferme le minerai proposé.

Digitized by Google

Aux causes d'incertitude que nous avons fait connaître dans le chapitre précédent, il faut ajouter dans le cas actuel la présence probable d'un peu de cuivre.

En raison de cette incertitude inévitable, on se dispense assez fréquemment de l'examen des liqueurs condensées; on constate l'osmium attaquable par les acides par l'odeur d'acide osmique que répandent les vapeurs d'eau régale pendant l'attaque.

En renonçant à faire les opérations dont nous venons de parler, on se dispense de la nécessité d'employer une cornue pour l'attaque du minerai; on fait agir l'eau régale dans une fiole, en prenant les précautions nécessaires pour ne pas être atteint par les vapeurs acides.

Dissolution chlorhydrique. — Cette dissolution contient un peu d'acide azotique, de l'acide chlorhydrique en certain excès, et des chlorures de platine, d'iridium, de rhodium, de palladium, d'or, de cuivre et de fer.

On concentre la liqueur par évaporation lente. Lorsqu'elle émet encore quelques vapeurs rutilantes après avoir été amenée à la consistance sirupeuse, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique; on évapore ensuite à siccité à la température la plus basse possible. On traite le résidu par l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique.

On obtient ainsi une dissolution chlorhydrique très-concentrée faiblement acide, dans laquelle le palladium est certainement à l'état de protochlorure; on ajoute une dissolution également très-concentrée de sel ammoniac, et de l'alcool rectifié en quantité telle, que la liqueur contienne environ les deux tiers de son volume d'alcool. On laisse en repos pendant vingt-quatre heures; on reçoit ensuite le précipité sur un filtre, et on le lave avec de l'alcool peu étendu d'eau.

Le précipité est cristallin, d'une couleur variable du jaune au rouge cinabre; il contient, à l'état de chlorures combinés avec le chlorure d'ammonium, presque tout le platine, la majeure partie de l'iridium, un peu de rhodium et des traces de palladium.

Dans les liqueurs alcooliques se trouvent à l'état de chlorures, avec le sel ammoniac en excès, un peu de platine et d'iridium, la majeure partie du rhodium et du palladium, l'or, le fer et le cuivre. On concentre les liqueurs alcooliques jusqu'au moment

Digitized by Google

où le sel ammoniac commence à cristalliser; on laisse en repos pendant quelques heures.

Il se forme un précipité cristallin, de couleur violette; on le lave avec de l'eau chargée de sel ammoniac, et enfin avec de l'alcool. Ce second précipité est reçu sur un filtre séparé; il contient, à l'état de chlorures doubles, les dernières parties du platine et de l'iridium, avec une certaine quantité de rhodium et des traces de palladium.

On doit traiter de la même manière et en même temps les deux précipités successifs; ils contiennent tout le platine et tout l'iridium, une fraction seulement du rhodium, et une quantité presque négligeable de palladium.

Traitement des précipités.

On fait sécher les deux filtres dans un creuset de platine; on fait chauffer au rouge sombre, en ayant l'attention d'élever très-lentement la température, et de tenir le creuset fermé jusqu'à ce que le papier soit entièrement carbonisé; on découvre ensuite le creuset, et on fait chauffer pendant le temps strictement nécessaire à la combustion du charbon.

On fait passer la matière dans une nacelle de platine préalablement tarée, on l'introduit dans un tube de porcelaine; on fait arriver un courant d'hydrogène pur et sec; on chauffe au rouge; on pèse après refroidissement dans l'hydrogène.

L'augmentation de poids de la nacelle donne la somme des poids des métaux, platine, iridium, rhodium, palladium.

On traite les métaux par l'eau régale, formée de 2 parties d'acide chlorhydrique, et de 1 partie d'acide azotique, étendue de quatre à cinq fois son volume d'eau. On fait chauffer entre 40 et 50 degrés pendant quelques heures; on décante la liqueur, on la remplace par de l'eau régale étendue; on fait chauffer de nouveau à 50 degrés.

On continue ainsi tant que la liqueur acide agit d'une manière sensible sur les métaux. Le platine et le palladium sont alors entièrement dissous; l'iridium et le rhodium ne sont pas notablement attaqués.

On reçoit les deux métaux sur un filtre; on fait sécher; on calcine au rouge sombre; on brûle le charbon provenant de la décomposition du papier; on fait chauffer au rouge sombre dans la nacelle de platine et dans un courant d'hydrogène; on pèse après

Digitized by Google

refroidissement. On obtient ainsi le poids de l'iridium et du rhodium, et par différence celui du platine et du palladium.

Platine et palladium. — La quantité de palladium qui se trouve avec le platine dans la dissolution régale est tellement faible, qu'on peut la négliger lorsque les opérations précédemment indiquées ont été faites avec les soins convenables. On peut considérer comme se rapportant au platine seul le nombre qui est obtenu par différence pour les deux métaux.

Il est cependant toujours utile de vérifier que la dissolution régale ne contient qu'une trace de palladium. On procède de la manière suivante à cette vérification.

On sature les acides par le carbonate de soude ; on ajoute un excès de réactif; on évapore à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule de platine ; on fait chauffer la matière jusqu'au rouge.

Après refroidissement, on traite par l'eau bouillante ; on lave longtemps la matière métallique insoluble, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre ; on la calcine et on la soumet à l'action de l'hydrogène au rouge sombre ; on pèse après refroidissement.

On obtient ainsi directement le poids du palladium et du platine ; mais on doit considérer comme plus exact le nombre qui a été précédemment obtenu par différence. La pesée directe donne une vérification du premier nombre, en ce sens que, si les opérations ont été faites avec soin, la différence entre les deux nombres est très-faible ; la pesée des deux métaux ensemble est d'ailleurs indispensable pour l'évaluation du palladium.

On traite les métaux par l'acide azotique, qui dissout seulement le palladium ; on pèse le platine insoluble ; on évalue le palladium par différence.

Le nombre obtenu est toujours très-faible; souvent même il est si petit qu'on n'est nullement certain de l'existence d'une trace de palladium dans le platine ; la diminution de poids du platine peut être due seulement à une perte faite dans les opérations. Il faut alors, pour constater la présence du palladium, évaporer à sec la liqueur azotique, et, de plus, examiner qualitativement le résidu, s'il est en quantité appréciable.

Iridium et rhodium. — On fait chauffer les deux métaux avec 6 parties de bisulfate de potasse ; on opère dans un creuset de

Digitized by Google

platine, et on tient les matières en fusion pendant une heure. On traite par l'eau après refroidissement.

On répète la fusion avec le bisulfate jusqu'à ce que, en reprenant par l'eau, le liquide soit tout à fait incolore. La partie insoluble est alors l'oxyde d'iridium ; le rhodium se trouve en dissolution dans les liqueurs, qui renferment une proportion très-forte de sulfate alcalin.

L'oxyde d'iridium, reçu sur un filtre, lavé avec de l'eau faiblement acidulée et avec de l'eau pure, est séché, calciné et réduit par l'hydrogène. On pèse l'iridium à l'état métallique.

Pour le rhodium, on ajoute du carbonate de soude à la dissolution ; on évapore à sec, on fait chauffer le résidu jusqu'au rouge, on reprend par l'eau pour dissoudre les sels alcalins. L'oxyde de rhodium, bien lavé, séché et calciné, est réduit par l'hydrogène ; le rhodium est pesé à l'état métallique. On n'a, par cette pesée, qu'une fraction du rhodium; une autre partie du métal est restée dans la liqueur alcoolique.

Traitement de la liqueur alcoolique. La liqueur alcoolique, presque saturée de sel ammoniac, contient, à l'état de chlorures, le palladium, une partie du rhodium, l'or, le fer et le cuivre.

On l'étend d'eau, on y fait arriver de l'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation ; on bouche la fiole, et on laisse en repos pendant plusieurs jours ; on vérifie de temps en temps que la liqueur émet une odeur très-forte d'hydrogène sulfuré ; lorsque l'odeur devient faible, on fait arriver de nouveau du gaz.

En prolongeant ainsi l'action de l'hydrogène sulfuré, on parvient à précipiter presque complétement, à l'état de sulfures, le palladium, le rhodium, l'or, le cuivre. Le fer seul n'est pas précipité.

On lave les sulfures par décantations, d'abord avec de l'eau chargée d'un peu d'hydrogène sulfuré, ensuite avec de l'eau pure. Les liqueurs décantées contiennent le fer avec un peu d'or et de rhodium.

Liqueurs décantées. — On fait chauffer ces liqueurs de manière à expulser l'alcool et l'hydrogène sulfuré ; on sépare par filtration le dépôt de soufre ; comme ce dépôt peut contenir une petite quantité de sulfures d'or et de rhodium, on le conserve pour le traiter avec les sulfures précipités par l'hydrogène sulfuré.

On ajoute de l'acide azotique à la liqueur filtrée ; on évapore

Digitized by Google

lentement à sec, en terminant l'évaporation dans une petite capsule de porcelaine ; on imprègne le résidu d'acide azotique, et on le fait chauffer très-progressivement jusqu'au rouge.

L'évaporation à sec et la calcination font perdre un peu de fer ; cette perte est relativement peu importante, car, de tous les métaux contenus dans le minerai, le fer est celui dont la détermination exacte offre le moins d'intérêt.

Le résidu calciné est traité par l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout seulement le peroxyde de fer et peut-être un peu de rhodium, et laisse insolubles l'or métallique et la majeure partie, sinon la totalité, de l'oxyde de rhodium.

On précipite le fer par l'ammoniaque, et on pèse le peroxyde calciné. Il convient de vérifier que le peroxyde de fer ne contient pas un peu d'oxyde de rhodium. A cet effet, on réduit l'oxyde par l'hydrogène ; on dissout le fer métallique par l'acide chlorhydrique. Lorsque cet acide laisse un résidu métallique appréciable, on peut le considérer comme du rhodium, et le conserver pour le réunir aux autres fractions du même métal qui se trouvent, l'une avec l'or, l'autre avec les sulfures précipités par l'hydrogène sulfuré.

Il est inutile de corriger le poids du peroxyde de fer du poids du rhodium dissous par l'acide chlorhydrique, car ce dernier poids est toujours très-faible, et ne peut certainement pas compenser les pertes qui ont été faites sur le fer pendant les diverses opérations.

L'or et l'oxyde de rhodium, indissous par l'acide chlorhydrique, sont traités par l'eau régale très-faible, qui dissout seulement l'or.

On conserve la dissolution régale et le résidu d'oxyde de rhodium, jusqu'à ce qu'on ait achevé le traitement des sulfures qui ont été précipités par l'hydrogène sulfuré.

Traitement des sulfures. — Les sulfures et le dépôt de soufre produit pendant la concentration de la liqueur sont reçus sur un filtre, et grillés ensuite avec le filtre dans une capsule de porcelaine.

On prend pour le grillage les précautions nécessaires pour expulser à peu près la totalité du soufre à l'état d'acide sulfureux. La matière grillée ne renferme qu'une quantité très-faible d'acide sulfurique ; elle contient l'or métallique, et les oxydes de palladium, de rhodium et de cuivre.

Digitized by Google

Le grillage doit avoir été terminé au rouge, c'est-à-dire à une température assez élevée pour enlever à l'oxyde de rhodium sa solubilité dans les acides.

On traite la matière par l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout le cuivre et le palladium, et laisse insolubles l'or métallique et l'oxyde de rhodium.

La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique est ensuite traitée par l'eau régale faible ; l'oxyde de rhodium reste indissous ; l'or passe en dissolution dans l'eau régale.

Pour déterminer l'or, on réunit les deux liqueurs régales qui renferment les fractions de ce métal ; on évapore lentement à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule de porcelaine préalablement pesée ; on chauffe lentement le résidu jusqu'au rouge ; on pèse après refroidissement. L'augmentation de poids de la capsule est le poids de l'or métallique.

Pour le dosage du rhodium, on réunit la petite quantité de rhodium qui a été précipitée avec le peroxyde de fer aux deux fractions de l'oxyde de rhodium qu'on a séparées de l'or par l'eau régale faible. On réduit l'oxyde par l'hydrogène ; on pèse le rhodium métallique.

On ajoute le poids obtenu à celui du rhodium qui a été séparé de l'iridium, dans le traitement du précipité produit par le sel ammoniac et par l'alcool.

D'après la marche que nous avons tracée pour l'analyse, la liqueur alcoolique ne renferme pas d'iridium, ou du moins n'en contient qu'une quantité négligeable. Il est cependant prudent de rechercher si la fraction du rhodium qu'on retire de la dissolution alcoolique ne contient pas un peu d'iridium. A cet effet, on traite le rhodium obtenu par fusions successives avec le bisulfate de potasse, en reprenant chaque fois par l'eau.

Si, à la suite de ces opérations, on obtient un peu d'oxyde d'iridium, on fait la réduction de l'oxyde par l'hydrogène ; on pèse l'iridium métallique, et on ajoute son poids à celui de l'iridium qui a été obtenu dans le traitement du précipité produit par le sel ammoniac et l'alcool.

Il ne reste plus à examiner que la liqueur chlorhydrique contenant le palladium et le cuivre. On ajoute à la liqueur acide du chlorure de potassium en faible excès, c'est-à-dire en quantité un peu plus que suffisante pour que tout le palladium puisse passer

Digitized by Google

à l'état de chlorure double ; on cherche de plus à transformer le protochlorure en bichlorure.

On verse un peu d'acide azotique, et on évapore très-lentement à sec. On traite le résidu par l'alcool à la densité de 0,84. Le chlorure de cuivre et le chlorure de potassium en excès se dissolvent. Le chlorure double de palladium et de potassium reste indissous.

On le reçoit sur un filtre pesé ; on le lave avec de l'alcool, de manière à dissoudre tout le chlorure alcalin non combiné ; on fait sécher à 100 degrés et on pèse. On peut admettre que le chlorure double contient 29 pour 100 de palladium.

En opérant ainsi, on peut craindre de laisser un peu de chlorure de potassium avec le chlorure double, et d'obtenir pour le palladium un poids trop fort.

On peut vérifier le dosage de deux manières : on dissout le chlorure double dans l'eau bouillante, et on précipite le palladium par le cyanure de mercure (chapitre XXIV) ; ou bien on calcine le chlorure double au rouge dans une atmosphère d'hydrogène ; on dissout le chlorure alcalin par l'eau bouillante, et on pèse le palladium métallique.

Ces deux modes de dosage du palladium ne donnent cependant pas des résultats beaucoup plus certains que la pesée du chlorure double, desséché à 100 degrés.

Nous ferons observer, d'ailleurs, que dans la plupart des minerais la proportion du palladium est tellement faible, qu'en opérant sur 2 ou sur 3 grammes de matière il faut se contenter d'une simple approximation.

La détermination du cuivre ne présente aucune difficulté : on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique ; on étend d'eau, et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré ; on lave le sulfure de cuivre par décantations.

Lorsque le précipité est en quantité un peu notable, on pèse le cuivre à l'état de sulfure Cu^2S, calciné au rouge sombre, et à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine préalablement taré.

Lorsque le précipité est faible, ce qui est le cas le plus ordinaire, on le traite par l'acide azotique faible ; on sépare le soufre indissous ; on ajoute de l'ammoniaque en excès, et on évalue le cuivre d'après l'intensité de la coloration bleue de la liqueur.

Digitized by Google

Grains d'osmiure d'iridium. — Les grains d'osmiure d'iridium sont extrêmement durs; leur pulvérisation présente de sérieuses difficultés.

En se servant d'un mortier d'acier, on n'arrive pas à obtenir une poudre impalpable; de plus, il faut traiter par l'acide chlorhydrique la poudre plus ou moins fine qui est obtenue, afin d'enlever l'acier qui a été détaché du mortier.

On réussit à réduire l'osmiure en poudre plus fine en suivant la marche que nous avons tracée précédemment.

On fait fondre l'osmiure avec six fois son poids de zinc pur, en opérant dans un creuset de charbon; on fait chauffer pendant une heure un peu au-dessous du rouge; on porte ensuite le creuset au rouge blanc, on le maintient à ce degré de chaleur jusqu'à ce que tout le zinc soit volatilisé.

L'osmiure se trouve dans le creuset sous forme d'une éponge brillante, qui se laisse réduire avec une certaine facilité en poudre impalpable. Les grains les plus gros ont seuls résisté en partie à l'action du zinc; on les sépare par tamisage.

Ce procédé n'expose pas à des pertes appréciables des métaux contenus dans l'osmiure d'iridium; il est relativement simple, et n'offre qu'un seul inconvénient: il est possible que le zinc ne soit pas rigoureusement expulsé en totalité; il en résulte une faible incertitude sur le poids du minéral qui est soumis à l'analyse. De plus, lorsque l'osmium est évalué par différence, ce qui est le procédé le plus simple et le moins inexact de détermination pour ce métal, on porte au compte de l'osmium le zinc qui n'a pas été expulsé.

Dans l'analyse de l'osmiure d'iridium, on doit évaluer ou doser: l'osmium, l'iridium, le rhodium, le ruthénium, et même le platine et le palladium. Il y a lieu de rechercher, en outre, le cuivre et le fer.

On opère sur 2 ou 3 grammes d'osmiure réduit en poudre impalpable; on le mélange aussi intimement que possible avec cinq ou six fois son poids de bioxyde de barium, ou d'un mélange de bioxyde de barium et d'azotate de baryte.

On fait chauffer la matière dans un creuset d'argent fermé par son couvercle, pendant deux heures, à la température la plus élevée que puisse supporter l'argent.

L'osmiure est ordinairement attaqué bien complétement; la

Digitized by Google

matière contenue dans le creuset est plus ou moins agglomérée, suivant qu'on a employé le mélange d'azotate de baryte ou le bioxyde seul.

On sépare la matière du creuset, et on nettoie ce dernier en frottant les parois avec un pinceau très-dur et mouillé. On traite cette matière par l'eau d'abord, par l'eau régale ensuite, en opérant dans une cornue ou dans une capsule.

On se sert d'une cornue lorsqu'on a l'intention de doser directement l'osmium, et d'une capsule quand on se décide à évaluer l'osmium par différence.

Nous avons exposé précédemment (chapitre XXVIII) les difficultés que présente le dosage de l'osmium, nous décrirons l'analyse en admettant que l'osmium est évalué par différence.

La matière est mise dans une capsule de porcelaine, contenant un peu d'eau; on recouvre la capsule d'un entonnoir; on introduit peu à peu l'eau régale, composée de 2 parties d'acide chlorhydrique et de 1 partie d'acide azotique; on porte à l'ébullition jusqu'à ce que les vapeurs acides n'aient plus la plus faible odeur d'acide osmique. On est obligé d'ajouter de temps en temps de nouvelle eau régale; l'expulsion totale de l'osmium à l'état d'acide osmique n'est pas toujours obtenue après quinze ou seize heures d'ébullition.

Lorsque toute odeur d'acide osmique a disparu, on cesse de chauffer à 100 degrés; on enlève l'entonnoir, et on fait tomber dans la capsule les matières qui ont été projetées sur les parois. On évapore à sec à température très-basse; on traite le résidu par de l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique.

Il reste quelquefois un peu d'osmiure d'iridium non attaqué lorsqu'on n'a pas pris les soins nécessaires pour la porphyrisation et pour le mélange de l'osmiure d'iridium avec les réactifs. On reçoit cette matière sur un filtre; on la pèse, et on retranche son poids de celui de l'osmiure soumis à l'analyse.

On verse dans la liqueur étendue la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour précipiter complétement la baryte. On peut procéder de deux manières différentes :

1° Calculer d'avance le volume d'un acide sulfurique titré qui correspond exactement à la baryte du bioxyde de barium et de l'azotate de baryte;

Digitized by Google

2° Verser l'acide sulfurique très-étendu d'eau jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble appréciable.

On fait chauffer pendant plusieurs heures; on décante lorsque le précipité est nettement rassemblé ; on lave le sulfate de baryte par décantations, avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique.

On ajoute à la liqueur acide 8 grammes environ de sel ammoniac ; on évapore à sec à une très-douce chaleur ; on traite le résidu par une dissolution un peu concentrée de sel ammoniac ; on décante ; on lave la partie insoluble avec de l'alcool, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre.

Cette partie insoluble contient, à l'état de chlorures combinés avec le chlorure d'ammonium, le platine, l'iridium, le ruthénium, et un peu de rhodium. Dans la liqueur alcolique se trouvent la majeure partie du rhodium, le fer et le cuivre.

Chlorures insolubles.

Les chlorures doubles, insolubles dans le sel ammoniac et dans l'alcool, renferment une proportion très-faible de rhodium[1] : on est obligé de négliger ce métal, et d'opérer comme si les seuls métaux contenus dans les chlorures étaient l'iridium, le ruthénium et le platine.

On fait sécher le filtre ; on l'introduit dans un creuset de platine, et on fait chauffer très-lentement au rouge sombre. Il est essentiel que la calcination soit conduite avec une lenteur très-grande et telle que la décomposition du papier et la volatilisation du sel ammoniac n'exposent à aucune perte appréciable des métaux.

On découvre le creuset pendant le temps nécessaire à la combustion du charbon ; on fait chauffer la matière métallique dans un courant d'hydrogène ; on pèse après refroidissement le platine, l'iridium et le ruthénium.

On traite les métaux par l'eau régale faible, qui dissout seulement le platine. Après avoir bien lavé la partie insoluble, on la fait chauffer pendant quelques instants dans une atmosphère

[1] Le chlorure double de rhodium et d'ammonium est dissous presque en totalité dans la première partie des lavages, c'est-à-dire lorsqu'on traite par une dissolution un peu concentrée de sel ammoniac le résidu obtenu par l'évaporation à sec de la liqueur chlorhydrique. Il resterait, au contraire, une fraction notable du chlorure double de rhodium avec les chlorures doubles de platine, d'iridium et de ruthénium, si on traitait de suite par l'alcool le résidu de l'évaporation à sec de la liqueur chlorhydrique.

Digitized by Google

d'hydrogène ; on pèse après refroidissement. La perte de poids représente le platine.

Il convient de vérifier cette évaluation du platine, faite par différence. On ajoute du chlorure de potassium à la dissolution régale ; on évapore lentement jusqu'à siccité ; on traite le résidu par l'alcool.

La partie insoluble doit être du chlorure double de platine et de potassium, nettement caractérisé par sa couleur jaune. On reçoit le chlorure double sur un filtre pesé d'avance ; on lave à l'alcool assez longtemps pour que tout le chlorure de potassium non combiné soit dissous ; on fait sécher à 100 degrés, et on pèse.

D'après le poids du chlorure double, on calcule le platine ; on compare le nombre obtenu par ce dosage à celui qui a été évalué par différence : les deux nombres doivent être presque identiques lorsque les opérations ont été bien conduites.

Lorsque l'eau régale faible a dissous un peu d'iridium et de ruthénium, on en est averti par la coloration du chorure double de platine et de potassium. Il faut alors calciner ce chlorure jusqu'au rouge dans un courant d'hydrogène et traiter par l'eau bouillante, afin de dissoudre le chlorure alcalin. On pèse les métaux après calcination dans une atmosphère d'hydrogène ; on les traite de nouveau par l'eau régale très-faible.

On pèse, s'il y a lieu, la quantité très-faible d'iridium et de ruthénium, qui restent indissous. On calcule une seconde fois le platine par différence ; on réunit l'iridium et le ruthénium à la première matière indissoute par l'eau régale faible.

Après avoir pesé l'iridium et le ruthénium, on fait chauffer les deux métaux avec un mélange de potasse et d'azotate de potasse (voir chapitre XXVII) ; on traite la matière par l'eau, qui dissout la totalité du ruthénium à l'état de ruthéniate de potasse, et laisse insoluble presque tout l'iridium à l'état d'oxyde.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la séparation de l'iridium et du ruthénium par ce procédé laisse beaucoup à désirer. La liqueur alcaline est presque toujours colorée en vert bleuâtre par une petite quantité d'iridiate alcalin. Tant que cette coloration verte n'est pas trop prononcée, on peut admettre que la séparation est obtenue avec une netteté suffisante.

On précipite le ruthénium en saturant l'alcali de la liqueur par l'acide azotique ; après avoir bien lavé le précipité, on le cal-

Digitized by Google

cine; on réduit l'oxyde de ruthénium par l'hydrogène; on pèse le ruthénium à l'état métallique. On évalue l'iridium par différence.

Si, au contraire, la dissolution alcaline est fortement colorée en vert ou en bleu verdâtre, on est averti qu'il s'est formé une proportion notable d'iridiate alcalin; il faut traiter encore le ruthénium impur, obtenu à la suite des opérations que nous venons de décrire (précipitation par l'acide azotique, lavage du précipité, calcination et réduction par l'hydrogène).

On le fait chauffer avec de la potasse et de l'azotate de potasse, en employant une proportion de réactifs moins forte que la première fois; on reprend par l'eau après refroidissement. Il faut continuer ces opérations jusqu'à ce qu'on obtienne une liqueur alcaline faiblement colorée en vert.

On en précipite l'oxyde de ruthénium par l'acide azotique, et on pèse le ruthénium métallique.

Dans ces opérations, on n'arrive à obtenir du ruthénium à peu près exempt d'iridium qu'en laissant une partie du ruthénium avec l'iridium.

Il est donc possible d'obtenir avec une exactitude suffisante la somme des poids des deux métaux; mais on peut à peine espérer une approximation douteuse pour la proportion du ruthénium, et par suite pour celle de l'iridium, qui est évalué par différence.

Liqueurs alcooliques. Les liqueurs provenant du lavage des chlorures doubles formés par l'iridium, le ruthénium et le platine, contiennent beaucoup de sel ammoniac et d'alcool; elles renferment le rhodium, et quelquefois un peu de fer et de cuivre.

On les évapore à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule de porcelaine; on imprègne le résidu avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque; on ajoute un peu de soufre pulvérisé; on recouvre la capsule avec le couvercle d'un creuset de porcelaine; on fait chauffer très-lentement jusqu'au rouge dans une atmosphère non oxydante.

On parvient ainsi à obtenir les métaux à l'état de sulfures. On les soumet à un grillage un peu lent, commencé dans une atmosphère peu oxydante, et terminé à une température assez élevée pour que l'oxyde de rhodium perde entièrement sa solubilité dans les acides.

On traite les oxydes par l'acide chlorhydrique un peu concen-

Digitized by Google

tré. Le fer et le cuivre se dissolvent ; l'oxyde de rhodium reste insoluble. On réduit l'oxyde de rhodium par l'hydrogène ; on pèse le rhodium métallique.

On cherche enfin le fer et le cuivre dans la liqueur chlorhydrique ; on ajoute un peu d'acide azotique ; on concentre les liqueurs par évaporation ; on sature peu à peu les acides par l'ammoniaque étendue.

Sans chercher à obtenir une séparation plus nette du fer et du cuivre, on pèse, s'il y a lieu, le peroxyde de fer après calcination ; on évalue le cuivre d'après l'intensité de la coloration bleue de la liqueur ammoniacale.

Toutes les opérations étant terminées, on évalue l'osmium par différence.

Grains d'iridium. — Nous avons donné dans les tableaux précédents la composition de deux échantillons de minerais de platine, provenant du Brésil et de la Sibérie, contenant une proportion très-forte d'iridium. Ces minerais diffèrent notablement des minerais ordinaires, pour la densité, qui est de 22,60 et 23,00, et pour la résistance qu'ils opposent à l'action de l'eau régale. Nous pouvons les caractériser en les désignant sous le nom de *grains d'iridium*.

Leur analyse ne peut pas être faite comme celle des grains de platine, car l'eau régale ne les attaque que partiellement ; il faut procéder comme pour les grains d'osmiure d'iridium, ou bien encore adopter le procédé suivant :

On fait chauffer, dans un creuset de charbon, 2 grammes du minerai avec 10 grammes de zinc pur ; on maintient le creuset au rouge pendant une heure, et au rouge blanc pendant deux heures. La matière métallique agglomérée qu'on retire du creuset retient une certaine quantité de zinc, mais elle est rendue attaquable par l'eau régale concentrée.

On ramène ainsi l'analyse aux conditions précédemment considérées, c'est-à-dire qu'on peut opérer de la même manière que pour les grains de platine. La présence du zinc n'apporte dans les diverses opérations que des difficultés faciles à surmonter.

Résidus. — Nous prendrons pour exemple l'examen des résidus insolubles et précipités, mélangés, contenant par consé-

Digitized by Google

quent du fer chromé, du fer titané, des zircons, de l'oxyde de fer, du cuivre, de l'osmiure d'iridium, des grains d'iridium, et de faibles quantités de platine, de palladium, d'iridium et de rhodium. Les résidus ne contiennent une proportion un peu forte de platine, d'iridium et de rhodium que dans quelques circonstances particulières, par exemple lorsque les minerais traités contiennent des grains d'iridium.

On n'a aucun intérêt à faire une analyse exacte de ces résidus; on doit s'attacher principalement à déterminer la proportion de l'osmiure d'iridium et celle du platine, à reconnaître si la matière proposée contient une quantité appréciable d'iridium, de palladium et de rhodium.

Nous conseillons de faire deux séries d'opérations :

Dans la première, on évalue avec une exactitude assez grande le poids de l'osmiure d'iridium, du platine, de l'iridium, du palladium et du rhodium.

Dans la seconde, on pèse d'abord exactement l'osmiure d'iridium seul. En comparant son poids au poids obtenu dans la première série d'opérations, on a, par différence, la quantité des autres métaux, platine, palladium, etc., et on voit s'il est réellement utile d'en faire les séparations et les dosages.

Première opération. — On fait fondre au creuset de terre 10 grammes des résidus avec 20 grammes d'argent fin et avec 30 grammes de borax ; on opère comme nous l'avons indiqué précédemment pour l'analyse des grains de platine ; on pèse le culot métallique ; en en retranchant le poids de l'argent employé, on a, par différence, la somme des poids, P, de l'osmiure d'iridium, du platine, du palladium, du rhodium et de l'iridium.

Seconde série d'opérations. — On doit opérer sur un poids très-fort, afin de pouvoir déterminer, si cela est nécessaire, des quantités très-faibles des divers métaux.

On mélange aussi intimement que possible 50 grammes des résidus avec 150 grammes de litharge et 50 grammes de borax. On met au fond d'un creuset de terre de 80 à 100 grammes de plomb ; on place au-dessus le mélange des résidus avec la litharge ; on recouvre le tout d'une couche de litharge de quelques millimètres d'épaisseur. On fait chauffer lentement jusqu'à

Digitized by Google

fusion parfaite de la scorie. On retire le creuset du feu, et on laisse refroidir.

En cassant le creuset, on obtient un culot métallique qui contient : l'osmiure d'iridium non combiné avec le plomb, et les autres métaux, platine, iridium, palladium, rhodium, combinés avec le plomb.

On aplatit le culot sous le marteau, en évitant toute perte de matière métallique; on l'attaque par l'acide azotique peu concentré, en faisant chauffer à 100 degrés.

Lorsque l'action de l'acide paraît épuisée, on ajoute de l'eau bouillante ; on laisse la partie indissoute se rassembler ; on décante la liqueur claire ; on la remplace par de l'acide azotique, et on continue l'attaque.

On arrive un peu péniblement à dissoudre la totalité du plomb. Lorsque ce résultat est atteint, on lave la partie insoluble avec de l'eau bouillante. On a dans les liqueurs acides, avec le plomb, le palladium et un peu de platine. La partie insoluble renferme l'osmiure d'iridium, le reste du platine, l'iridium et le rhodium.

On attaque cette matière par l'eau régale concentrée ; on renouvelle les acides jusqu'à ce qu'on soit bien certain qu'ils n'exercent plus aucune action. On décante alors la liqueur acide ; on lave la partie insoluble par décantations, et on la pèse. Cette partie insoluble est l'osmiure d'iridium contenu dans les résidus : soit p son poids.

La différence, $P-p$, donne la somme des poids du platine, du palladium, du rhodium et de l'iridium.

Nous admettons que cette différence est assez grande pour qu'il y ait lieu de rechercher les métaux dans les liqueurs azotiques et dans la dissolution régale.

Liqueurs azotiques. — On verse dans ces liqueurs étendues un faible excès d'acide sulfurique : il se forme un précipité très-volumineux de sulfate de plomb ; on attend qu'il soit nettement rassemblé, et on le lave par décantations. On évapore lentement la liqueur acide de manière à expulser complétement l'acide azotique ; lorsque ce résultat est atteint, on étend d'un peu d'eau ; on ajoute du carbonate de soude en excès ; on évapore à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule de platine.

On fait chauffer le résidu au rouge sombre, dans une atmo-

Digitized by Google

sphère oxydante. Après refroidissement, on traite la matière par l'eau bouillante, afin de dissoudre les sels alcalins.

La matière insoluble contient un peu d'oxyde de plomb, l'oxyde de palladium, le platine métallique, peut-être même un peu d'oxyde de platine.

On traite cette matière par l'acide azotique étendu, qui dissout le plomb et laisse insolubles le platine et le palladium.

Après avoir lavé la partie insoluble, on la calcine dans une atmosphère d'hydrogène. On pèse ensemble les deux métaux. On les sépare en traitant par l'acide azotique un peu concentré ; le palladium seul est dissous ; on pèse le platine insoluble et on évalue par différence le palladium.

On peut vérifier cette évaluation en précipitant le palladium par le cyanure de mercure, et en pesant le palladium métallique avec les précautions précédemment indiquées.

Ces opérations ne peuvent donner, pour le platine et le palladium, que des indications peu exactes : le sulfate de plomb doit entraîner une fraction notable des deux métaux. On perd encore un peu de palladium, peut-être même de platine, dans le traitement par l'acide azotique étendu, qui a pour but d'enlever les dernières parties de l'oxyde de plomb.

Dissolution régale. — On doit chercher dans cette dissolution le platine, l'iridium et le rhodium. On suit une marche analogue à celle que nous avons tracée pour l'analyse des grains de platine. On évapore lentement à sec ; on traite le résidu par l'eau très-faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique ; on ajoute du sel ammoniac et de l'alcool. On lave le précipité avec de l'eau presque saturée de sel ammoniac et avec de l'alcool.

On concentre les liqueurs par évaporation très-lente. Il se forme un nouveau précipité qu'on réunit au premier.

La liqueur ne renferme plus que du rhodium ; les deux précipités réunis contiennent le platine et l'iridium à l'état de chlorures combinés avec le chlorure d'ammonium ; on néglige la petite quantité de chlorure double de rhodium que retiennent ces précipités.

On calcine les précipités ; on les fait chauffer pendant quelque temps dans un courant d'hydrogène ; on pèse l'iridium et le platine métalliques. On traite les métaux par l'eau régale faible, qui dissout seulement le platine ; on pèse l'iridium après calci-

Digitized by Google

nation dans l'hydrogène ; on évalue le platine par différence, et on ajoute au poids obtenu celui du platine qui a été séparé du palladium.

Pour obtenir le rhodium, on évapore très-lentement à sec la liqueur alcoolique qui est presque saturée de sel ammoniac ; on fait chauffer le résidu jusqu'au rouge ; on termine la calcination dans une nacelle de platine et dans un courant d'hydrogène ; on pèse le rhodium métallique.

FIN.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

CHAPITRE XIII. — Cuivre 3

§ 1. — Combinaisons du cuivre avec l'oxygène 14

Oxydule de cuivre 15

Sels d'oxydule de cuivre 17

Oxyde de cuivre 19

Sels d'oxyde de cuivre 25

§ 2. — Dosage du cuivre 37

§ 3. — Minéraux et minerais 69

Cuivre natif 69

Cuivre oxydulé 81

Cuivre oxydé noir 84

Carbonates de cuivre 86

Hydrosilicates de cuivre 92

Sulfates de cuivre 96

Phosphates de cuivre 102

Arséniates de cuivre 106

Sulfures de cuivre 112

Cuivre pyriteux 117

Cuivre panaché 129

Cuivre gris 130

§ 4. — Produits d'art 145

Cuivre rouge 145

Cuivre noir 151

Mattes 152

Minerais grillés. — Mattes grillées 156

Scories 160

Alliages 180

§ 5. — Essais par la voie sèche 194

Procédés suivis dans les laboratoires 195

Méthode d'essai adoptée en Angleterre 228

CHAPITRE XIV. — Zinc 257

§ 1. — Oxyde de zinc 264

Sels de zinc 265

Digitized by Google

Pages.

§ 2. — Dosage du zinc. 274
§ 3. — Minéraux et minerais. 296
Brucite. 296
Carbonates. — Silicates. — Calamine. 298
Blende. 318
§ 4. — Produits d'art. 325
Zinc métallique. 331
Calamine calcinée.. 335
Blende grillée. 336
Résidus du traitement. 340
Débris des creusets et des moufles.. 342
Oxydes de zinc. — Blanc de zinc. 347

CHAPITRE XV. — Cadmium. 354

§ 1. — Oxyde de cadmium. 356
Sels de cadmium. 357
§ 2. — Dosage du cadmium, ... 363
§ 3. — Minéraux et produits d'art.. 367
Greenockite 367
Cadmium métallique.. 368
Sulfure de cadmium artificiel. 369
Blende grillée. 373

CHAPITRE XVI. — Antimoine. 376

§ 1. — Combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène. 395
Oxyde d'antimoine. 395
Sels d'antimoine. 398
Acide antimonique.. 404
Sels formés par l'acide antimonique. 407
§ 2. — Dosage de l'antimoine.. 413
§ 3. — Minéraux de l'antimoine.. 437
Antimoine natif.. 437
Oxyde d'antimoine. 439
Antimoniate d'oxyde d'antimoine. 441
Sulfure d'antimoine. 446
§ 4. — Produits d'art. 455
Sulfure d'antimoine fondu. 459
Minerais grillés.. 460
Antimoine métallique. 465
Fumées. 469
Scories. 470
Kermès. — Soufre doré. 470
§ 5. — Essais par voie sèche. 477

Digitized by Google

Pages.

CHAPITRE XVII. — Etain 481

§ 1. — Combinaisons de l'étain avec l'oxygène 497
Protoxyde d'étain 497
Sels de protoxyde d'étain 499
Bioxyde d'étain 502
Dissolutions de bioxyde d'étain 505
§ 2. — Dosage de l'étain 513
§ 3. — Minéraux de l'étain 527
Etain pyriteux 527
Oxyde d'étain 528
§ 4. — Produits d'art 538
Minerais préparés 547
Etain métallique 550
Scories 552
Alliages 555
§ 5. — Essais par la voie sèche 562

CHAPITRE XVIII. — Mercure 569

§ 1. — Combinaisons du mercure avec l'oxygène 579
Oxydule de mercure 579
Sels d'oxydule de mercure 579
Oxyde de mercure 587
Sels d'oxyde de mercure 587
§ 2. — Dosage du mercure 594
§ 3. — Minéraux du mercure 604
Cinabre 604
Mercure métallique 609
Chlorure et iodure de mercure 609
Séléniure de mercure 610
§ 4. — Produits d'art 610
Mercure métallique 613
Fumées ou suies 614
Résidus 614
Cinabre et vermillon 615
§ 5. — Essais par voie sèche 616

CHAPITRE XIX. — Bismuth 624

§ 1. — Combinaisons du bismuth avec l'oxygène 628
Oxyde de bismuth 629
Sels d'oxyde de bismuth 630
Peroxyde de bismuth 634
§ 2. — Dosage du bismuth 635

Digitized by Google

Pages.

§ 3. — Minéraux et produits d'art. 643
Bismuth natif. 643
Oxyde de bismuth. 644
Sulfures de bismuth. 644
Tellurure de bismuth. 646
Arséniure de bismuth. 647
Silicate de bismuth. 647
Bismuth du commerce. 649

CHAPITRE XX. — Plomb. 655

§ 1. — Combinaisons du plomb avec l'oxygène. 670
Protoxyde de plomb. 671
Sels formés par l'oxyde de plomb. 675
Bioxyde de plomb. 682
Minium. 685

§ 2. — Dosage du plomb. 686

§ 3. — Minéraux et minerais. 704
Oxydes de plomb. 704
Carbonate de plomb. 705
Chlorure de plomb. 716
Aluminate de plomb. 718
Galène. 722
Sulfate de plomb. 730
Séléniures de plomb. 733
Phosphate de plomb. 736
Arséniate de plomb. 738
Arséniure de plomb. 740

§ 4. — Produits d'art. 742
Produits de la préparation mécanique. 743
Plomb métallique. 744
Mattes. 755
Minerais et mattes grillés. 759
Scories. 769
Fumées. 779
Fonds de coupelle. 786
Abzugs. — Abstrichs. — Litharges sales. 792
Litharges marchandes. 797
Minium. 801
Céruse. 805

§ 5. — Essais par la voie sèche. 813
Minerais oxydés. 814
Minerais sulfurés. 825
Sulfate. — Minerais grillés. 845

Digitized by Google

Pages.
CHAPITRE XXI. — Argent. 850
§ 1. — Oxyde d'argent. 858
Sels d'argent. 859
§ 2. — Dosage de l'argent. 865
§ 3. — Minéraux et minerais. 880
Argent natif. 880
Sulfure d'argent. 885
Antimoniure d'argent. 887
Arsénio-sulfure. — Antimonio-sulfure. 888
Séléniure et tellurure. 894
Chlorure. — Bromure. — Iodure. 896
Amalgame d'argent. 898
Minerais d'argent. 899
Produits d'art. 902
§ 4. — Essais par la voie sèche. 908
Production du culot de plomb. 909
Scorification. 930
Coupellation du plomb. 933
CHAPITRE XXII. — Or. 950
§ 1. — Combinaisons de l'or avec l'oxygène. 960
Protoxyde d'or. 960
Peroxyde d'or. 961
Combinaisons salines. 962
§ 2. — Dosage de l'or. 965
§ 3. — Minéraux et minerais. 979
Or natif. 980
§ 4. — Essais par la voie sèche. 986
Production du culot de plomb. 986
Coupellation. 997
Analyse du bouton. 998
CHAPITRE XXIII. — Platine. 1004
§ 1. — Combinaisons du platine avec l'oxygène. 1015
Protoxyde de platine. 1015
Sels de protoxyde de platine. 1016
Bioxyde de platine. 1018
Sels de bioxyde de platine. 1019
§ 2. — Dosage du platine. 1021
CHAPITRE XXIV. — Palladium. 1032
§ 1. — Combinaisons du palladium avec l'oxygène. 1038
Protoxyde de palladium. 1039

Digitized by Google

Pages.
Sels de protoxyde 1039
Bioxyde de palladium 1042
§ 2. — Dosage du palladium 1042
CHAPITRE XXV. — Rhodium 1047
§ 1. — Combinaisons du rhodium avec l'oxygène 1051
Sesquioxyde de rhodium 1051
Sels de sesquioxyde 1051
Bioxyde de rhodium 1054
§ 2. — Dosage du rhodium 1056
CHAPITRE XXVI. — Iridium 1060
§ 1. — Combinaisons de l'iridium avec l'oxygène 1065
Dissolutions d'iridium 1068
§ 2. — Dosage de l'iridium 1070
CHAPITRE XXVII. — Ruthénium 1073
§ 1. — Combinaisons du ruthénium avec l'oxygène 1076
Sels de ruthénium 1078
Préparation du ruthénium 1080
CHAPITRE XXVIII. — Osmium 1083
§ 1. — Combinaisons de l'osmium avec l'oxygène 1088
Dissolutions contenant l'osmium 1092
§ 2. — Dosage de l'osmium 1093
CHAPITRE XXIX. — Minerais du platine 1097
Analyse 1101

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

PARIS. — TYPOGRAPHIE HENNUYER ET FILS, RUE DU BOULEVARD, 7.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

DO NOT REMOVE
FROM LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

DO NOT REMOVE
FROM LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google